

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年2月21日 (21.02.2002)

PCT

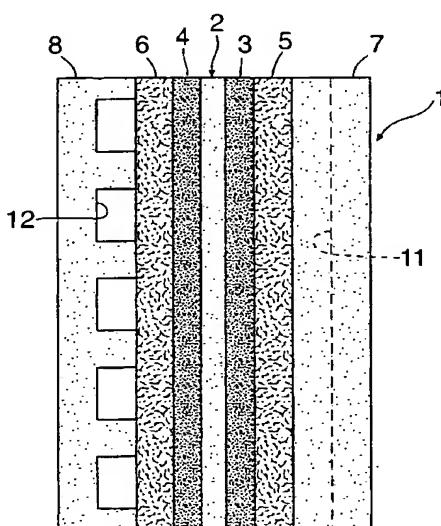
(10) 国際公開番号  
WO 02/15313 A1

(51) 国際特許分類?: H01M 8/02, 8/10  
 (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06980  
 (22) 国際出願日: 2001年8月13日 (13.08.2001)  
 (25) 国際出願の言語: 日本語  
 (26) 国際公開の言語: 日本語  
 (30) 優先権データ:  
   特願2000-245013 2000年8月11日 (11.08.2000) JP  
   特願2001-12492 2001年1月19日 (19.01.2001) JP  
   特願2001-44087 2001年2月20日 (20.02.2001) JP  
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 本田技研工業株式会社 (HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒107-8556 東京都港区南青山二丁目1番1号 Tokyo (JP).  
 (72) 発明者; および  
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福田 薫 (FUKUDA, Kaoru) [JP/JP]; 浅野洋一 (ASANO, Yoichi) [JP/JP]; 金岡長之 (KANAOKA, Nagayuki) [JP/JP]; 斎藤信広 (SAITO, Nobuhiro) [JP/JP]; 七海昌昭 (NANAUMI, Masaaki) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社 本田技術研究所内 Saitama (JP).  
 (74) 代理人: 落合 健, 外 (OCHIAI, Takeshi et al.); 〒105-0004 東京都港区新橋5丁目9番1号 野村不動産新橋5丁目ビル Tokyo (JP).

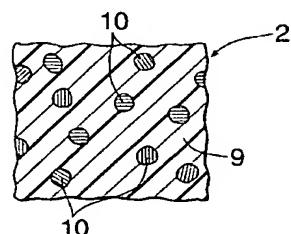
[続葉有]

(54) Title: SOLID POLYMER TYPE FUEL CELL

(54) 発明の名称: 固体高分子型燃料電池



(57) Abstract: A solid polymer type fuel cell (1) which comprises an electrolyte film (2), an air electrode (3) in close contact with one side of the electrolyte film (2), and a fuel electrode (4) in close contact with the other side thereof. The electrolyte film (2) comprises a film base (9) made of a polymeric ion-exchanging ingredient and dispersed in the film base (9) phyllosilicate particles (10) which have undergone a treatment for metal ion/proton exchange, and has a proton conductivity  $P_c$  higher than 0.05 S/cm. In the solid polymer type fuel cell, the electrolyte film (2) has excellent high-temperature strength and can improve power generation performance.



WO 02/15313 A1

[続葉有]

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(81) 指定国(国内): CA, DE, US.

添付公開書類:

— 國際調査報告書

(57) 要約:

固体高分子型燃料電池(1)は電解質膜(2)と、その電解質膜(2)の両側にそれぞれ密着する空気極(3)および燃料極(4)とを有する。電解質膜(2)は、高分子イオン交換成分よりなる膜主体(9)と、その膜主体(9)に分散し、且つ金属イオンをプロトンとイオン交換させる処理を施された複数の層状ケイ酸塩粒子(10)とを有し、またプロトン伝導度 $P_c$ が $P_c > 0.05 \text{ S/cm}$ である。これにより、優れた高温強度を有し、また発電性能を向上し得る電解質膜(2)を備えた固体高分子型燃料電池を提供することができる。

## 明細書

## 固体高分子型燃料電池

## 発明の分野

5 本発明は固体高分子型燃料電池に関する。

## 背景技術

この種の燃料電池において、その電解質膜は、高分子イオン交換成分を用いて構成されているが、100°C前後の温度下で使用されるため、良好な高温強度を持つことが要求される。

10 従来は、例えば、電解質膜の高温強度を優先させて、そのイオン交換容量を犠牲にする、といった手段が採用されている。

しかしながら従来の手段によると、イオン交換容量が低いことに起因して発電性能レベルが低位にならざるを得ない、という問題があった。

15 固体高分子型燃料電池においては、電解質膜中を燃料極から酸素極に向かってプロトンが同伴水と共に移動する。そのため、燃料極は乾燥し易く、プロトン伝導性が低下するおそれがある。一方、酸素極では電極反応による生成水が過剰になると、フラッティング現象（酸素極が濡れてガスの拡散経路が閉塞される現象）が起こる。このため、燃料極では水分を補給すると共に、酸素極では水分を除去する必要がある。

20 このような水分管理のために、（a）電解質膜を、それに縫り糸状の繊維を挟み込んでサンドイッチ構造にすることにより、繊維を介して電解質膜を加湿する方法および（b）水吸着剤を燃料極等に添加する方法（日本特開平10-334922号公報参照）が提案されている。しかしながら、（a）方法には、繊維により電解質膜の厚さが増すため、そのイオン伝導性が低下するという問題があり、また（b）方法には、水吸着剤の添加により燃料極等のイオン交換容量が低下するという問題があった。

25 発明の開示

本発明は、優れた高温強度を有し、またその高温強度向上手段によって、イオン交換容量を低下させることのない電解質膜を備えた固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

前記目的を達成するため本発明によれば、電解質膜と、その電解質膜の両側にそれぞれ

密着する空気極および燃料極とを有する固体高分子型燃料電池において、前記電解質膜は高分子イオン交換成分よりなる膜主体と、その膜主体に分散し、且つ金属イオンをプロトンとイオン交換させる処理を施された複数の層状ケイ酸塩粒子とを有し、またプロトン伝導度  $P_c$  が  $P_c > 0.05 \text{ S/cm}$  である、固体高分子型燃料電池が提供される。

5 前記のように構成すると、層状ケイ酸塩粒子に因る粒子分散強化能を得て電解質膜の高温強度を向上させ、その耐久性を高めることができる。

一方、層状ケイ酸塩粒子は固有のイオン交換容量を有するので、これを膜本体に分散させても、そのイオン交換容量を、層状ケイ酸塩粒子無添加の場合よりも低下させるようなことはなく、また層間には前記イオン交換処理によるプロトンが存在すると共に高温下では膜主体に供給される水分が存在して電解質膜の保水性が高められているので、電解質膜のプロトン伝導度  $P_c$  を、前記のように、 $P_c > 0.05 \text{ S/cm}$  に高めることが可能である。

10 このようなプロトン伝導度  $P_c$  を有する電解質膜は前記燃料電池の発電性能を向上させる上で有効である。プロトン伝導度  $P_c$  が  $P_c \leq 0.05 \text{ S/cm}$  では発電性能向上効果は15 望めない。

本発明は、電解質膜の厚さを増大させることなく、また燃料極等のイオン交換容量を低下させずに低加湿運転が可能な高分子電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

前記目的を達成するため本発明によれば、電解質膜と、その電解質膜の両側にそれぞれ密着する空気極および燃料極とを有する固体高分子型燃料電池において、前記空気極および燃料極が、複数の触媒粒子と、高分子イオン交換成分と、複数の層状ケイ酸塩粒子とを有する、固体高分子型燃料電池が提供される。

20 このように構成すると、発電性能を低下させることなく低加湿運転が可能な固体高分子型燃料電池を提供することができる。

#### 図面の簡単な説明

25 図1は固体高分子型燃料電池の概略側面図、図2は電解質膜の要部拡大断面図、図3は粒子含有量  $L$  と  $P_c$  指数との関係を示すグラフ、図4は粒子含有量  $L$  と膜厚保持率  $R_t$  との関係を示すグラフ、図5は粒子含有量  $L$  と含水率  $W_c$  との関係を示すグラフ、図6は層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量  $I_c$  と電解質膜のイオン交換容量  $I_c$  との関係を示すグラフ、図7は層状ケイ酸塩粒子の含有量  $L$  と発電性能（1 A時のセル電位）との関係を示す

すグラフ、図8は層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量  $I_c$  と発電性能（1 A時のセル電位）との関係を示すグラフ、図9は層状ケイ酸塩粒子の凝集径Dと発電性能（1 A時のセル電位）との関係を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### 5 [実施例 I ]

図1において、固体高分子型燃料電池（セル）1は、電解質膜2と、その両側にそれぞれ密着する空気極3および燃料極4と、それら両極3、4にそれぞれ密着する一対の拡散層5、6と、それら両拡散層5、6に密着する一対のセパレータ7、8とよりなる。

図2に明示するように、電解質膜2は、高分子イオン交換成分、例えば芳香族炭化水素系高分子イオン交換成分よりなる膜主体9と、その膜主体9に分散し、且つ金属イオンをプロトンとイオン交換させる処理を施された複数の層状ケイ酸塩粒子10とより構成され、プロトン伝導度  $P_c$  が  $P_c > 0.05 \text{ S/cm}$  である、といった特性を有する。空気極3および燃料極4は、それぞれ、カーボンブラック粒子の表面に複数の  $P_t$  粒子を担持させた複数の触媒粒子と、例えばプロトン伝導性バインダとよりなる。

15 各拡散層5、6は多孔質のカーボンペーパ、カーボンプレート等を有し、また各セパレータ7、8は、同一の形態を有するように、例えば黒鉛化炭素より構成され、空気極3側のセパレータ7に存する複数の溝11に空気が、また燃料極4側のセパレータ8に在って前記溝11と交差する関係の複数の溝12に水素がそれぞれ供給される。

20 芳香族炭化水素系高分子イオン交換成分は、無フッ素であって溶剤に可溶であるといった特性を有する。この種の高分子イオン交換成分としては、表1に挙げた各種イオン交換体が用いられる。

【表1】

高分子イオン交換成分	母 体	母体のベンゼン環のH原子との置換基
例 1	ポリエーテルエーテルケトン (P E E K)	スルホン酸基
例 2	ポリエーテルスルホン (P E S)	
例 3	ポリスルホン (P S F)	
例 4	ポリエーテルイミド (P E I)	
例 5	ポリフェニレンスルフイド (P P S)	
例 6	ポリフェニレンオキシド (P P O)	

溶剤としては、表2に挙げた各種極性溶剤が用いられる。

【表2】

極 性 溶 剂	沸 点
ジメチルアセトアミド (D M A c)	1 6 5 . 5 °C
ジメチルホルムアミド (D M F)	1 5 3 °C
ジメチルスルフォキシド (D M S O)	1 8 9 °C
トリエチルfosフェート (T E P)	1 1 5 °C
N-メチルピロリドン (N M P)	2 0 2 °C

層状ケイ酸塩粒子10としては、スメクタイト族鉱物、例えばモンモリロナイト  $[M_{0.83} Si_4 (Mg_{0.83} Al_{1.67}) O_{10} (OH)_2 \cdot nH_2O; M: Na]$ 、サポナイト  $[M_{0.83} (Si_{3.67} Al_{0.83}) Mg_3 O_{10} (OH)_2 \cdot nH_2O; M: Na]$ 、ヘクトライト  $[M_{0.83} Si_4 (Mg_{2.67} Li_{0.83}) O_{10} (OH)_2 \cdot nH_2O; M: Na]$ 、スチーブンサイト  $[M_{0.17} Si_4 Mg_{2.92} O_{10} (OH)_2 \cdot nH_2O; M: Na]$ 、バーミキュライト  $[M_{0.86} (Al_{1.08} Si_{3.14}) Al_2 O_{10} (OH)_2 \cdot nH_2O; M: Na]$  等の粒子が用いられる外、合成雲母、例えばフッ素四ケイ素雲母  $[M \cdot Mg_{2.5} (Si_4 O_{10}) F_2; M: Na]$ 、テニオライト  $[M \cdot Mg_2 (Si_4 O_{10}) F_2; M: Na, Li]$  等の粒子も用いられる。各層状ケイ酸塩粒子10の使用に当っては、その粒子10を無機酸に浸漬して、その層間金属イオンであるNaイオン、Liイオン等をプロトンとイオン交換させる。無機酸としては塩酸、硫酸、硝酸等が用いられる。

電解質膜2を前記のように構成すると、層状ケイ酸塩粒子10に因る粒子分散強化能を得て電解質膜2の高温強度を向上させ、その耐久性を高めることができる。

一方、層状ケイ酸塩粒子10は固有のイオン交換容量を有するので、これを膜本体9に分散させても、そのイオン交換容量を、層状ケイ酸塩粒子無添加の場合よりも低下させるようなことはなく、また層間には前記イオン交換処理によるプロトンが存在すると共に高温下では膜主体9に供給される水分が存在して電解質膜2の保水性が高められているので、電解質膜2のプロトン伝導度Pcを、前記のように  $Pc > 0.05 S/cm$  に高めることができるものである。

このようなプロトン伝導度Pcを有する電解質膜2は前記燃料電池の発電性能を向上させる上で有効である。

層状ケイ酸塩粒子10は、粒径dが  $0.001 \mu m \leq d \leq 2 \mu m$  であり、またイオン交換容量Icが  $0.5 meq/g \leq Ic \leq 2.0 meq/g$  であつて、電解質膜2における粒子含有量Lが  $L \leq 10 wt\%$  であることが必要である。これら三要件と前記イオン交換処理とを組合せることによって、電解質膜2の高温強度を高め、またプロトン伝導度Pcを  $Pc > 0.05 S/cm$  の向上させることができる。ただし、粒径dが  $d > 2 \mu m$  であるか、イオン交換容量Icが  $Ic < 0.5 meq/g$  である場合には、電解質膜2のイオン交換容量Icが、層状ケイ酸塩粒子無添加の場合よりも低下する。また粒径dが  $d < 0.001 \mu m$  であるか、イオン交換容量Icが  $Ic > 2.0 meq/g$  である場合には、安

定な分散状態が得られず、保水性向上も望めない。さらにまた粒子含有量LがL>10wt%では電解質膜2のプロトン伝導度Pcが層状ケイ酸塩粒子無添加の場合よりも低下する。

以下、具体例について説明する。

5 [第I例]

a. 電解質膜の製造

〈例-1〉

粒径dがd≤2μmで、且つイオン交換容量IcがIc=0.5meq/gのヘクトライト粒子10の集合体を、0.1N塩酸に浸漬してイオン交換処理を行った。この場合、

10 ヘクトライト粒子10の層間Naイオンがプロトンとイオン交換される。

芳香族炭化水素系高分子イオン交換成分として、表1の例1（PEEKスルホン化物）を用意し、これを表2のNMPに還流溶解した。この溶液における高分子イオン交換成分の含有量は10wt%である。

この高分子イオン交換成分含有溶液に、イオン交換処理後のヘクトライト粒子10を、

15 その含有量Lが、電解質膜2においてL=0.5wt%となるように添加して膜成形材料を調製した。この膜成形材料を用いて、厚さ50μmの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（1）とする。

〈例-2〉

イオン交換処理後のヘクトライト粒子10の含有量LをL=1wt%に設定した、とい

20 うこと以外は、例-1と同様の方法で、例（1）と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（2）とする。

〈例-3〉

イオン交換処理後のヘクトライト粒子10の含有量LをL=3wt%に設定した、とい

うこと以外は、例-1と同様の方法で、例（1）と同一厚さの電解質膜2を成形した。こ

25 の電解質膜2を例（3）とする。

〈例-4〉

イオン交換処理後のヘクトライト粒子10の含有量LをL=6wt%に設定した、とい

うこと以外は、例-1と同様の方法で、例（1）と同一厚さの電解質膜2を成形した。こ

の電解質膜2を例（4）とする。

## &lt;例-5&gt;

イオン交換処理後のヘクトライト粒子10の含有量LをL=9wt%に設定した, ということ以外は, 例-1と同様の方法で, 例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(5)とする。

## 5 &lt;例-6&gt;

イオン交換容量IcがIc=0.7meq/gのサポナイト粒子10を用い, またイオン交換処理後のサポナイト粒子10の含有量LをL=6wt%に設定した, ということ以外は, 例-1と同様の方法で, 例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(6)とする。

## 10 &lt;例-7&gt;

イオン交換容量IcがIc=1.2meq/gのモンモリロナイト粒子10を用い, またイオン交換処理後のモンモリロナイト粒子10の含有量LをL=6wt%に設定した, ということ以外は, 例-1と同様の方法で, 例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(7)とする。

## 15 &lt;例-8&gt;

イオン交換容量IcがIc=2meq/gのテニオライト粒子10を用い, またイオン交換処理後のテニオライト粒子10の含有量LをL=6wt%に設定した, ということ以外は, 例-1と同様の方法で, 例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(8)とする。

## 20 &lt;例-9&gt;

イオン交換処理後のヘクトライト粒子10の含有量LをL=10wt%に設定した, ということ以外は, 例-1と同様の方法で, 例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(9)とする。

## &lt;例-10&gt;

25 イオン交換処理後のヘクトライト粒子10の含有量LをL=12wt%に設定した, ということ以外は, 例-1と同様の方法で, 例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(10)とする。

## &lt;例-11&gt;

イオン交換処理を施されていないヘクトライト粒子10を用い, またヘクトライト粒子

10 の含有量LをL=6 wt %に設定した, ということ以外は, 例-1と同様の方法で, 例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(11)とする。

<例-12>

5 粒径dがd≤3 μmのヘクトライト粒子10を用い, またイオン交換処理後のヘクトライト粒子10の含有量LをL=6 wt %に設定した, ということ以外は, 例-1と同様の方法で, 例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(12)とする。

<例-13>

10 イオン交換容量IcがIc=1. 2meq/gで, 且つイオン交換処理を施されていないモンモリロナイト粒子10を用い, またモンモリロナイト粒子10の含有量LをL=6 wt %に設定した, ということ以外は, 例-1と同様の方法で, 例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(13)とする。

<例-14>

15 イオン交換容量IcがIc=2meq/gで, 且つイオン交換処理を施されていないテニオライト粒子10を用い, またテニオライト粒子10の含有量LをL=6 wt %に設定した, ということ以外は, 例-1と同様の方法で, 例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(14)とする。

b. 電解質膜-電極集成体の製造

20 カーボンブラック粒子に複数のPt粒子を担持させて触媒粒子を調製した。触媒粒子におけるPt粒子の含有量は4.5 wt %である。また複数の多孔質カーボンペーパの片面に, PTFEとカーボン粒子とよりなる下地層を形成して複数の拡散層5, 6を得た。さらにNafion(デュポン社製)を, イソプロピルアルコールとn-プロピルアルコールとよりなる混合溶媒に溶解して, プロトン伝導性を持つバインダ溶液を調製した。この溶液におけるNafionの含有量は5 wt %である。

25 前記バインダ溶液に, 重量比で, Nafion:触媒粒子=1. 25:2となるように触媒粒子を混合し, 次いでボールミルを用いて触媒粒子の分散を図り, 空気極3および燃料極4用ペーストを調製した。このペーストを, Pt量が0. 5mg/cm<sup>2</sup>となるように各拡散層5, 6の下地層上にスクリーン印刷によって塗布し, 次いで60℃にて10分間の乾燥を行い, その後120℃にて減圧乾燥を行って空気極3および燃料極4を得た。電解質膜2

の例（1）において、その一面に空気極3を介して一方の拡散層5を当て、また他面に燃料極4を介して他方の拡散層6を当てて、150°C, 2.5 MPa, 1分間の条件でホットプレスを行い、電解質膜-電極集成体を得た。

前記と同様の方法で、電解質膜2の基準例（層状ケイ酸塩粒子を含まない）、例（2）～5（14）を用いて14種の電解質膜-電極集成体を製造した。

c. 電解質膜のイオン交換容量Ic, プロトン伝導度Pc, 膜厚保持率Rtおよび含水率Wcの測定、ならびに燃料電池の発電電位の測定

イオン交換容量の測定に当っては滴定法を適用し、またプロトン伝導度Pcの測定に当っては、インピーダンスアナライザ（商品名：ソーラトロンS I 1260）を用い、恒温恒湿槽にて2端子法を適用した。

膜厚保持率Rtの測定に当っては、次のような手段を採用した。即ち、温度135°C、湿度90%の環境において電解質膜2を面圧0.8 MPaにて200時間放置するクリープテストを行い、次いで電解質膜2を切断して膜厚を顕微鏡にて測定し、その後テスト前の厚さをt1とし、またテスト後の厚さをt2として、膜厚保持率Rt = (t2/t1) × 100 (%)を算出した。

含水率Wcの測定に当っては、次のような手段を採用した。即ち、電解質膜2を90°Cの熱水に浸漬後、室温にてその電解質膜2の重量w1を測定し、次いで電解質膜2を真空状態にした110°Cの温度環境に保持し、その後電解質膜2の重量w2を測定した。そして、水分量w3をw3 = w1 - w2として算出し、次いで含水率Wc = (w3/w1) × 100 (%)を算出した。

燃料電池の発生電位の測定に当っては、各電解質膜-電極集成体を用いて燃料電池を組立て、各燃料電池について、アノードガス：純水素；カソードガス：空気；両ガスの圧力100 kPa、利用率50%，相対湿度50%；燃料電池の動作温度85°C；の条件下において、電流密度が0.2 A/cm<sup>2</sup>のときの電位（V）を求めた。

25 d. 測定結果

表3は、例（1）～（14）に関する層状ケイ酸塩粒子10の諸元、電解質膜2の各種測定値および燃料電池の発電電位をまとめたものである。表中、基準例は表1の例1、つまりPEEKスルホン化物のみからなる電解質膜であり、またPc指数は、基準例のプロトン伝導度Pcに対する例（1）等のプロトン伝導度Pcの上昇度合を示す。

[表3]

電解質膜	層状ケイ酸塩粒子			電解質膜				燃料電池の発電電位(V)	
	層状ケイ酸塩の種類	イオン交換容量 $I_C$ (meq/g)	粒径d ( $\mu$ m)	イオン交換処理の有無	粒子含有量L (wt%)	イオン交換容量 $I_C$ (meq/g)	プロトン伝導度 $P_C$ (S/cm)	PC指数 (Pc/0.05)	
基準例	—	—	—	—	—	1.23	0.050	1.00	7.25
例(1) ヘクトライト	0.5	≤2	有り	0.5	1.24	0.052	1.04	7.52	5.67
例(2) ヘクトライト	0.5	≤2	有り	1	1.24	0.053	1.06	7.75	5.81
例(3) ヘクトライト	0.5	≤2	有り	3	1.23	0.057	1.14	7.98	6.21
例(4) ヘクトライト	0.5	≤2	有り	6	1.24	0.058	1.16	8.72	6.75
例(5) ヘクトライト	0.5	≤2	有り	9	1.23	0.054	1.08	9.06	7.16
例(6) サボナイト	0.7	≤2	有り	6	1.25	0.061	1.22	8.73	6.48
例(7) モンモリロナイト	1.2	≤2	有り	6	1.26	0.066	1.32	8.69	6.35
例(8) テニオライト	2	≤2	有り	6	1.28	0.069	1.38	8.75	6.41
例(9) ヘクトライト	0.5	≤2	有り	1.0	1.26	0.051	1.02	9.12	7.29
例(10) ヘクトライト	0.5	≤2	有り	1.2	1.23	0.043	0.86	9.15	7.56
例(11) ヘクトライト	0.5	≤2	無し	6	1.19	0.049	0.98	8.71	6.41
例(12) ヘクトライト	0.5	≤3	有り	6	1.22	0.047	0.94	8.74	6.41
例(13) モンモリロナイト	1.2	≤2	無し	6	1.11	0.049	0.98	8.72	6.28
例(14) テニオライト	2	≤2	無し	6	1.03	0.048	0.96	8.65	6.35

図3は、表3に基づいて、基準例、例(1)～(5), (9), (10)に関し、粒子含有量LとPc指数との関係をグラフ化したものである。表3および図3から明らかなように、粒子含有量LをL≤10wt%に設定することによって基準例よりもプロトン伝導度Pcを上昇させることができる。

5 図4は、表3に基づいて、基準例、例(1)～(5), (9), (10)に関し、粒子含有量Lと膜厚保持率Rtとの関係をグラフ化したものである。表3、図4から明らかなように、層状ケイ酸塩粒子10を含有させると、それを含有しない基準例よりも高温強度を向上させることができる。

10 図5は、表3に基づいて、基準例、例(1)～(5), (9), (10)に関し、粒子含有量Lと含水率Wcとの関係をグラフ化したものである。表3、図5から明らかなように、層状ケイ酸塩粒子10を含有させると、それを含有しない基準例よりも含水率Wcを上昇させることができる。

15 図6は、表3に基づいて、基準例、粒子含有量LがL=6wt%である例(4), (6)～(8), (11), (13), (14)に関し、層状ケイ酸塩粒子10のイオン交換容量Icと電解質膜2のイオン交換容量Icとの関係をグラフ化したものである。表3、図6から明らかなように、イオン交換処理された層状ケイ酸塩粒子10を用いた例(4), (6)～(8)は、酸処理無しの層状ケイ酸塩粒子10を用いた例(11), (13), (14)よりもイオン交換容量が上昇していることが判る。これによりイオン交換処理の有意性が明らかである。この酸処理による効果を得るために層状ケイ酸塩粒子10のイオン交換容量IcはIc≥0.5meq/gであることが必要である。

また表3において、例(4)と例(12)とを比べると、電解質膜2の特性を向上させる上で、層状ケイ酸塩粒子10の粒径dをd≤2μmに設定することの必要性が明らかである。

25 表3より、前記のような特性を有する電解質膜の例(1)～(9)を用いた燃料電池は、基準例および例(10)～(14)を用いたものよりも優れた発電性能を有する事が明らかである。前記燃料電池運転条件において、特に、純水素および空気の相対湿度を50%に設定した、ということは乾燥状態で発電を行う、ということを意味し、このような条件下で前記のように優れた発電性能を得ることができるのは電解質膜2が高温下において、なお十分な保水性を有する、ということに起因する。

## 〔第Ⅱ例〕

## a. 電解質膜の製造

## &lt;例-1&gt;

5 粒径dが $d \leq 2 \mu\text{m}$ で、且つイオン交換容量Icが $Ic = 1.09 \text{ meq/g}$ のモンモリロナイト粒子10の集合体を、0.1N塩酸に浸漬してイオン交換処理を行った。この場合、モンモリロナイト粒子10の層間Naイオンがプロトンとイオン交換される。

芳香族炭化水素系高分子イオン交換成分として、表1の例1（PEEKスルホン化物）を用意し、これを表2のNMPに還流溶解した。この溶液における高分子イオン交換成分の含有量は10wt%である。

10 この高分子イオン交換成分含有溶液に、イオン交換処理後のモンモリロナイト粒子10を、その含有量Lが、電解質膜2において $L = 6 \text{ wt\%}$ となるように添加して膜成形材料を調製した。この膜成形材料を用いて、厚さ $50 \mu\text{m}$ の電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（15）とする。

## &lt;例-2&gt;

15 イオン交換容量Icが $Ic = 1.07 \text{ meq/g}$ のモンモリロナイト粒子10を用いた、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例（15）と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（16）とする。

## &lt;例-3&gt;

20 イオン交換容量Icが $Ic = 0.91 \text{ meq/g}$ のモンモリロナイト粒子10を用いた、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例（15）と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（17）とする。

## &lt;例-4&gt;

25 イオン交換容量Icが $Ic = 0.71 \text{ meq/g}$ のサポナイト粒子10を用いた、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例（15）と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（18）とする。

## &lt;例-5&gt;

イオン交換容量Icが $Ic = 0.50 \text{ meq/g}$ のヘクトライト粒子10を用いた、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例（15）と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（19）とする。

## &lt;例-6&gt;

イオン交換容量  $I_c$  が  $I_c = 1.00 \text{ meq/g}$  のヘクトライト粒子 10 を用いた、ということ以外は、例-1 と同様の方法で、例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (20) とする。

## 5 &lt;例-7&gt;

イオン交換容量  $I_c$  が  $I_c = 0.54 \text{ meq/g}$  のスチーブンサイト粒子 10 を用いた、ということ以外は、例-1 と同様の方法で、例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (21) とする。

## &lt;例-8&gt;

10 イオン交換容量  $I_c$  が  $I_c = 1.25 \text{ meq/g}$  のバーミキュライト粒子 10 を用いた、ということ以外は、例-1 と同様の方法で、例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (22) とする。

## &lt;例-9&gt;

15 イオン交換容量  $I_c$  が  $I_c = 1.20 \text{ meq/g}$  のフッ素四ケイ素雲母粒子 10 を用いた、ということ以外は、例-1 と同様の方法で、例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (23) とする。

## &lt;例-10&gt;

20 イオン交換容量  $I_c$  が  $I_c = 0.60 \text{ meq/g}$  のフッ素四ケイ素雲母粒子 10 を用いた、ということ以外は、例-1 と同様の方法で、例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (24) とする。

## &lt;例-11&gt;

イオン交換容量  $I_c$  が  $I_c = 0.06 \text{ meq/g}$  のカオリナイト粒子 10 を用いた、ということ以外は、例-1 と同様の方法で、例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (25) とする。

## 25 &lt;例-12&gt;

イオン交換容量  $I_c$  が  $I_c = 0.20 \text{ meq/g}$  のハロイサイト粒子 10 を用いた、ということ以外は、例-1 と同様の方法で、例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (26) とする。

## &lt;例-13&gt;

イオン交換容量  $I_c$  が  $I_c = 0.05 \text{ meq/g}$  のクロライト粒子 10 を用いた、ということ以外は、例-1 と同様の方法で、例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (27) とする。

＜例-14＞

5 イオン交換容量  $I_c$  が  $I_c = 0.12 \text{ meq/g}$  のイライト粒子 10 を用いた、ということ以外は、例-1 と同様の方法で、例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (28) とする。

b. 電解質膜-電極集成体の製造

電解質膜 2 の例 (15) ~ (28) を用い、第 I 例と同様の方法で 14 種の電解質膜-  
10 電極集成体を製造した。

c. 電解質膜のイオン交換容量  $I_c$ 、プロトン伝導度  $P_c$  および脱水温度上昇値  $\Delta T$  の測定、ならびに燃料電池の発電電位の測定

これらイオン交換容量、プロトン伝導度  $P_c$  および発電電位の測定を第 I 例と同様の方法で行った。

15 脱水温度上昇値  $\Delta T$  の測定に当っては次のような手段を採用した。先ず、試料の調製として、表 3 の電解質膜 2 の基準例および例 (15) ~ (28) に、50°C、12 時間の真空乾燥処理を施した。次いで、基準例および例 (15) の両試料を示差走査熱量装置 (DSC、セイコー電子社製) に設置し、昇温速度 5°C/min にて、脱水に伴う最大熱量発生時における、基準例の試料に関する温度  $T_1$  と、例 (15) の試料に関する温度  $T_2$  を求め、その後、 $T_2 - T_1 = \Delta T$  を算出して、この  $\Delta T$  を例 (15) の脱水温度上昇値とした。同様の測定を例 (16) ~ (28) についても行った。

d. 測定結果

表 4 は、例 (15) ~ (28) に関する層状ケイ酸塩粒子 10 の諸元、電解質膜 2 の各種測定値および燃料電池の発電電位をまとめたものである。

[表4]

電解質膜	層状ケイ酸塩粒子				電解質膜			燃料電池電位(V)
	層状ケイ酸塩の種類	イオン交換容量 $I_C$ (meq/g)	粒径 $d$ ( $\mu$ m)	イオン交換処理の有無	粒子含有量 $L$ (wt%)	イオン交換容量 $I_C$ (meq/g)	プロトン伝導度 $P_C$ (S/cm)	
例(15) モントモリロナイト	1.09	$\leq 2$	有り	6	1.26	0.066	10	0.75
	1.07	$\leq 2$	有り	6	1.26	0.065	9	0.75
例(17)	0.91	$\leq 2$	有り	6	1.25	0.062	8	0.73
	0.71	$\leq 2$	有り	6	1.25	0.061	5	0.71
例(18) サボナイト	0.50	$\leq 2$	有り	6	1.24	0.058	8	0.70
例(19) ヘクトサイト	0.50	$\leq 2$	有り	6	1.25	0.063	10	0.75
例(20)	1.00	$\leq 2$	有り	6	1.24	0.059	5	0.71
例(21) スチーブンサトイド	0.54	$\leq 2$	有り	6	1.27	0.062	8	0.73
例(22) バーミキュラトイド	1.25	$\leq 2$	有り	6	1.27	0.062	8	0.73
例(23) フッ素雲母	1.20	$\leq 2$	有り	6	1.26	0.060	9	0.72
例(24)	0.60	$\leq 2$	有り	6	1.24	0.052	6	0.70
例(25) カオリナイト	0.06	$\leq 2$	有り	6	0.99	0.039	0	0.61
例(26) ハロイサイト	0.20	$\leq 2$	有り	6	1.01	0.042	0	0.61
例(27) クロライト	0.05	$\leq 2$	有り	6	0.99	0.039	1	0.60
例(28) イライト	0.12	$\leq 2$	有り	6	1.02	0.041	1	0.62

表4から明らかなように、例（15）～（24）は、脱水温度上昇値 $\Delta T$ が高く、したがって燃料電池の動作温度85°Cにおいて優れた保水性を発揮するもので、高いプロトン伝導度を有することと相俟って、燃料電池の発電性能向上に寄与していることが判る。

〔実施例II〕

5 図1に示した固体高分子型燃料電池1において、その電解質膜2の高分子イオン交換成分としては表1に挙げたものの外にスルホン化フェノキシベンゾフェノンベンゾフェノン共重合体等の無フッ素系のスルホン酸基含有樹脂やスルホン化パーフルオロカーボンも使用可能である。

10 拡散層5、6は、電子を空気極3および燃料極4とセパレータ7、8との間で伝達する機能と共に、燃料ガス（水素）および酸化剤ガス（空気）を拡散して空気極3および燃料極4に供給する機能を有する。そのため拡散層5、6は導電性および多孔性の両方を具備する必要がある。具体的には拡散層5、6は、カーボンペーパ、カーボンクロス、カーボンフェルト等の支持層（集電体）に、カーボンブラックが分散したイオン伝導性バインダ（前記高分子イオン交換成分と同じでよい）のスラリを塗布することにより下地層を形成

15 したもののが好ましい。

また空気極3および燃料極4は、カーボンブラック粒子等の担体粒子にPt粒子等の触媒金属粒子を担持させてなる触媒粒子および層状ケイ酸塩粒子をイオン伝導性バインダ（高分子イオン交換成分）の有機溶剤溶液に均一に分散させることにより得られた電極用スラリを、拡散層5、6に塗布することにより得られる。

20 この実施例の特徴は、空気極3および燃料極4に保水効果を付与すべく、複数の層状ケイ酸塩粒子を添加したことである。層状ケイ酸塩粒子は層間に水を保持するので、高温、低湿度下においても空気極3および燃料極4に水分が存在し、発電性能を低下させない。さらに層状ケイ酸塩粒子はイオン伝導性を有するため、空気極3および燃料極4中のイオン交換容量が層状ケイ酸塩粒子を添加しない場合と比較して低下することがない。このため、層状ケイ酸塩粒子を含有する空気極3および燃料極4を備えた固体高分子型燃料電池1は、低加湿運転が可能である。

層状ケイ酸塩粒子としては、実施例Iで例示したものが用いられる。層状ケイ酸塩粒子の平均粒径はほぼ2μm以下であるが、通常は凝集しており、その凝集径DはD≤100μmであることが好ましい。凝集径DがD>100μmでは発電性能が低下する。また層

状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量  $I_c$  は  $I_c \geq 0.5 \text{ meq/g}$  であることが好ましい。層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量  $I_c$  が  $I_c < 0.5 \text{ meq/g}$  では発電性能が低下する。層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量  $I_c$  の上限値は、実用上、 $I_c = 1.0 \text{ meq/g}$  である。空気極 3 および燃料極 4 における層状ケイ酸塩粒子の含有量  $L$  は  $L \leq 10 \text{ wt\%}$  であることが好ましい。層状ケイ酸塩粒子の含有量  $L$  が  $L > 10 \text{ wt\%}$  では発電性能が低下する。なお、層状ケイ酸塩粒子の含有量  $L$  は触媒粒子（触媒金属粒子 + 担体粒子）を基準とした  $\text{wt\%}$  で表わす。つまり、触媒粒子の重量を  $W_a$ 、層状ケイ酸塩粒子の重量を  $W_b$  とすると、 $L = (W_b / W_a) \times 100 (\%)$  となる。層状ケイ酸塩粒子の含有量  $L$  の下限値は  $L = 0.01 \text{ wt\%}$  でよい。

各セパレータ 7、8 は、少なくとも片面（通常は両面）にガス流路用の多数の溝 11、12 を形成された金属板であり、各セルを分離すると共に、セルを積層した時に固定部材として作用する。

電解質膜-電極集成体の製造に当っては次のような手段が採用される。

(1) カーボンブラック粒子に  $P_t$  粒子を担持させて、触媒粒子を形成する。イオン伝導性バインダ（前記高分子イオン交換成分と同じでよい）の有機溶剤溶液中に触媒粒子および層状ケイ酸塩粒子を均一に混合し、電極用スラリを調製する。有機溶剤としては、実施例 I の表 2 に挙げたものが使用される。なお、電極用スラリ中の触媒粒子／高分子イオン交換成分の重量比は  $1/2 \sim 3/1$  であることが好ましい。

(2) 重量比で  $1/3 \sim 5/1$  のカーボンブラック粒子とポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等の粒子とをエチレングリコール等の溶媒に均一に分散させてなるスラリをカーボンペーパ等の支持層（集電材）の片面に塗布し、乾燥させて下地層を形成し、支持層と下地層からなる拡散層 5、6 を作製する。下地層の膜厚は  $1.8 \sim 2.5 \text{ mg/cm}^2$  程度でよい。

(3) 拡散層 5、6 の下地層上に、前記 (1) で得た電極用スラリを  $P_t$  量が  $0.4 \sim 0.6 \text{ mg/cm}^2$  となるように塗布し、乾燥して空気極 3 および燃料極 4 を製作する。

(4) 電解質膜 2 の一面に空気極 3 を介して一方の拡散層 5 を当て、また他面に燃料極 4 を介して他方の拡散層 6 を当て、ホットプレスを行う。ホットプレス条件は、温度  $60 \sim 200^\circ\text{C}$ 、圧力  $1 \sim 10 \text{ MPa}$ 、1～3分間であることが好ましい。またホットプレスを 2 回に分けて行い、一次ホットプレスの条件を、温度  $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 、圧力  $1 \sim 10$

MPa, 1～3分間とし, 二次ホットプレスの条件を, 温度120～200℃, 圧力1～10MPa, 1～3分間としてもよい。

なお, 前記集成体の製造に当り, 例えば, 一方の拡散層5上に空気極3を形成し, 次いで空気極3の表面に電解質膜2を形成し, さらに電解質膜2の表面に燃料極4を形成し,

5 その後燃料極4の表面に他方の拡散層6を積層して前記と同様の条件でホットプレスを行うことが可能である。この場合, 電解質膜2の形成に用いられる高分子イオン交換成分の有機溶剤溶液において, その成分濃度は5～15wt%であり, またその溶液塗布時において空気極3に含まれる有機溶剤残存量は0.1～0.2mg/cm<sup>2</sup>であり, さらに前記溶液塗布後の乾燥は有機溶剤残存量が3～20wt%, 好ましくは5～15wt%になるまで行い, 燃料極4を形成するための電極用スラリにおける固形分濃度は5～20wt%と比較的薄めに設定される。

以下, 具体例について説明する。

〈例-1〉

(1) カーボンブラック(ファーネスブラック)粒子にPt粒子をPt粒子/カーボンブラック粒子の重量比が1:1になるように担持させて触媒粒子とした。またポリエーテルエーテルケトン(アルドリッヂ社製)を発煙硫酸中に入れて, イオン交換容量が2.4meq/gになるまでスルホン化し, スルホン化ポリエーテルエーテルケトンを得た。スルホン化ポリエーテルエーテルケトンをN-メチルピロリドン(アルドリッヂ社製)に還流溶解し, 濃度12wt%のスルホン化ポリエーテルエーテルケトン溶液を得た。このスルホン化ポリエーテルエーテルケトン溶液に触媒粒子を混合し, 触媒粒子/スルホン化ポリエーテルエーテルケトンの重量比が1:2の触媒スラリを作製した。

層状ケイ酸塩粒子をN-メチルピロリドンに分散させ, 得られたスラリを触媒スラリに添加して電極用スラリを作製した。電極用スラリ中の層状ケイ酸塩粒子の含有量Lは, 触媒粒子に対して3wt%であった。

25 (2) 重量比で4:6のカーボンブラック粒子およびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粒子をエチレングリコールに均一に分散させてなるスラリをカーボンペーパの片面に塗布し, 乾燥させて下地層を形成し, カーボンペーパと下地層とからなる拡散層を作製した。

(3) 拡散層の下地層上に, 電極用スラリをPt量が0.5mg/cm<sup>2</sup>となるように塗布

し、60°C、10分間の乾燥および120°Cの減圧乾燥を行って、空気極および燃料極を作製した。

(4) 前記スルホン化ポリエーテルエーテルケトンを用いて厚さ50μmの電解質膜を作製した。

5 (5) 電解質膜を空気極および燃料極で挟み、80°C、5MPa、2分間の条件で一次ホットプレスを行い、次いで160°C、4MPa、1分間の条件で二次ホットプレスを行って電解質膜-電極集全体を作製した。

(6) 前記集全体を用いて通常の方法によりセルスタックを組み立てた。空気極に空気を供給すると共に燃料極に純水素を供給して発電を行った。発電条件は、両電極ともガス圧100kPa、利用率50%、および露点80°Cであった。セル圧力は大気圧とした。  
10 加湿はカソードガスによる間接加湿であった。この条件下で電流密度1A/cm<sup>2</sup>時のセル電位を測定した。結果を表5に示す。また層状ケイ酸塩粒子の含有量Lと発電性能(1A時のセル電圧)との関係を図7に示し、層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量Icと発電性能(1A時のセル電圧)との関係を図8に示し、層状ケイ酸塩粒子の凝集径Dと発電性能  
15 (1A時のセル電圧)との関係を図9に示した。

<例-2>

層状ケイ酸塩粒子の含有量Lを触媒粒子に対して5wt%に設定した、ということ以外は例-1と同じ方法で前記集全体を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表5および図7~9に示した。

20 <例-3>

層状ケイ酸塩粒子の含有量Lを触媒粒子に対して8wt%に設定した、ということ以外は例-1と同じ方法で前記集全体を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表5および図7~9に示した。

<例-4>

25 層状ケイ酸塩粒子の含有量Lを触媒粒子に対して10wt%に設定した、ということ以外は例-1と同じ方法で前記集全体を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表5および図7~9に示した。

<例-5>

層状ケイ酸塩粒子の含有量Lを触媒粒子に対して5wt%に設定した、ということ以外

は例-1と同じ方法で前記集成本を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表5および図7～9に示した。

＜例-6＞

イオン交換容量Icおよび凝集径Dを異にする層状ケイ酸塩粒子を使用した、ということ以外は例-2と同じ方法で前記集成本を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表5および図7～9に示した。

＜例-7＞

Ptを担持した触媒粒子を用いなかった、ということ以外は例-2と同じ方法で前記集成本を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表5および図7～9に示した。

10  ＜例-8＞

イオン交換容量Icおよび凝集径Dを異にする層状ケイ酸塩粒子を使用した、ということ以外は例-2と同じ方法で前記集成本を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表5および図7～9に示した。

＜例-9＞

15  凝集径Dを異にする層状ケイ酸塩粒子の含有量Lを触媒粒子に対して13wt%と設定した、ということ以外は例-1と同じ方法で前記集成本を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表5および図7～9に示した。

＜例-10＞

20  凝集径Dを異にする層状ケイ酸塩粒子を用いた、ということ以外は例-2と同じ方法で前記集成本を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表5および図7～9に示す。

[表5]

Pt担持量 (wt%)	層状ケイ酸塩粒子			発電性能
	イオン交換容量 Ic(meq/g)	含有量L (wt%)	凝集径D (μm)	セル電圧 (V)
例-1	1.0	1.1	3	0.57
例-2	1.0	1.1	5	0.61
例-3	1.0	1.1	8	0.62
例-4	1.0	1.1	10	0.60
例-5	1.0	1.1	5	0.565
例-6	1.0	0.5	5	0.57
例-7	0	1.1	5	0.59
例-8	1.0	0.3	5	0.52
例-9	1.0	1.1	13	0.51
例-10	1.0	1.1	5	0.52

図7から明らかなように、層状ケイ酸塩粒子の含有量Lが多くなると、燃料極および空気極の保水機能が向上するのでセル電圧が増大する。しかしながら、層状ケイ酸塩粒子の含有量Lが多くなりすぎると、層状ケイ酸塩粒子はプロトンの移動を阻害するので、このプロトン移動阻害作用が保水効果を上回り、発電性能は低下傾向となる。したがって、層状ケイ酸塩粒子の含有量Lは、 $L \leq 10 \text{ wt\%}$ に設定される。

また図8から明らかなように、層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量Icが大になると発電性能も向上する。したがって、層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量Icは $Ic \geq 0.5 \text{ meq/g}$ に設定される。

さらに図9から明らかなように、層状ケイ酸塩粒子の凝集径Dが大きくなると発電性能は低下する。したがって、層状ケイ酸塩粒子の凝集径Dは $D \leq 100 \mu\text{m}$ に設定される。

## 請求の範囲

1. 電解質膜（2）と、その電解質膜（2）の両側にそれぞれ密着する空気極（3）および燃料極（4）とを有する固体高分子型燃料電池において、前記電解質膜（2）は高分子イオン交換成分よりなる膜主体（9）と、その膜主体（9）に分散し、且つ金属イオンをプロトンとイオン交換させる処理を施された複数の層状ケイ酸塩粒子（10）とを有し、またプロトン伝導度 $P_c$ が $P_c > 0.05 \text{ S/cm}$ であることを特徴とする固体高分子型燃料電池。  
5
2. 前記層状ケイ酸塩粒子（10）は粒径 $d$ が $0.001 \mu\text{m} \leq d \leq 2 \mu\text{m}$ であり、またイオン交換容量 $I_c$ が $0.5 \text{ meq/g} \leq I_c \leq 2.0 \text{ meq/g}$ であって、その粒子含有量 $L$ が $L \leq 10 \text{ wt\%}$ である、請求項1記載の固体高分子型燃料電池。  
10
3. 電解質膜（2）と、その電解質膜（2）の両側にそれぞれ密着する空気極（3）および燃料極（4）とを有する固体高分子型燃料電池において、前記空気極（3）および燃料極（4）は、複数の触媒粒子と、高分子イオン交換成分と、複数の層状ケイ酸塩粒子とを有することを特徴とする固体高分子型燃料電池。  
15
4. 前記層状ケイ酸塩粒子はスメクタイト族鉱物粒子および合成雲母粒子の少なくとも一方である、請求項3記載の固体高分子型燃料電池。
5. 前記スメクタイト族鉱物粒子は、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトサイト、スチーブンサイトおよびバーミキュライトから選択される少なくとも1種であり、前記合成雲母粒子はフッ素四ケイ素雲母およびテニオライトの少なくとも一方である、請求項4記載の固体高分子型燃料電池。  
20
6. 前記層状ケイ酸塩粒子の含有量 $L$ が $L \leq 10 \text{ wt\%}$ である、請求項3、4または5記載の固体高分子型燃料電池。
7. 前記層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量 $I_c$ が $I_c \geq 0.5 \text{ meq/g}$ である、請求項3、4、5または6記載の固体高分子型燃料電池。  
25
8. 前記層状ケイ酸塩粒子の凝集径 $D$ が $D \leq 100 \mu\text{m}$ である、請求項3、4、5、6または7記載の固体高分子型燃料電池。

1/8

図 1

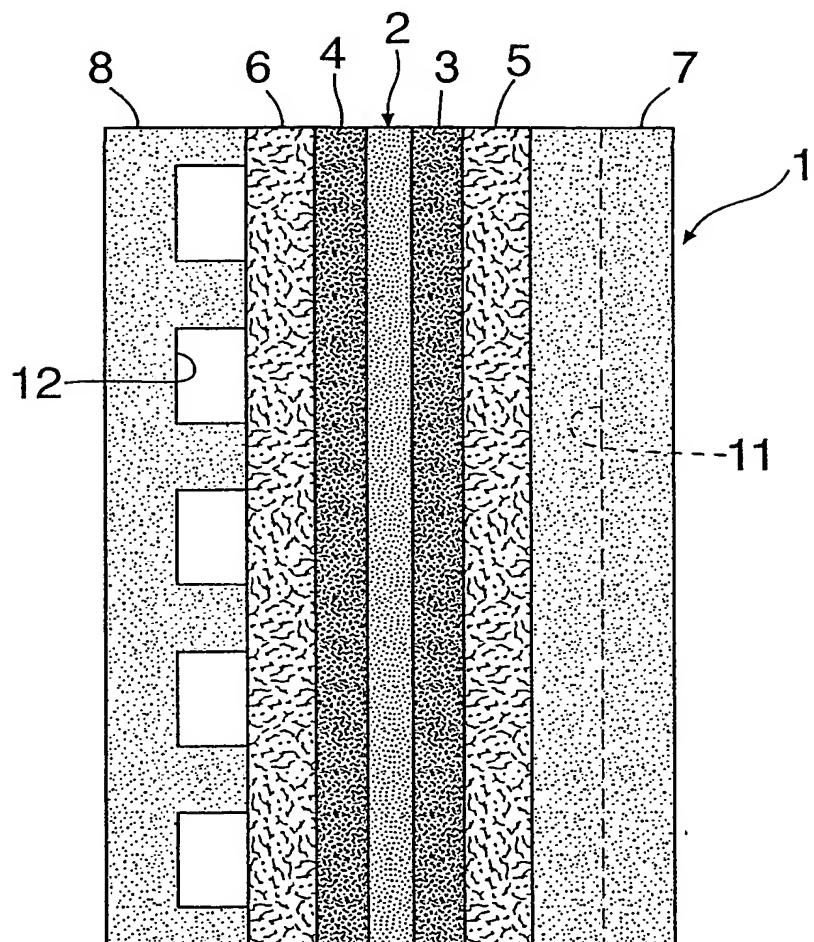
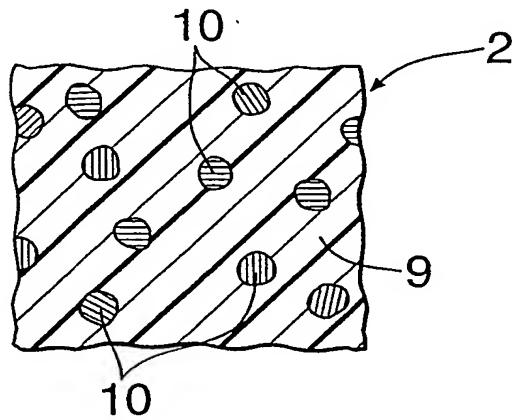
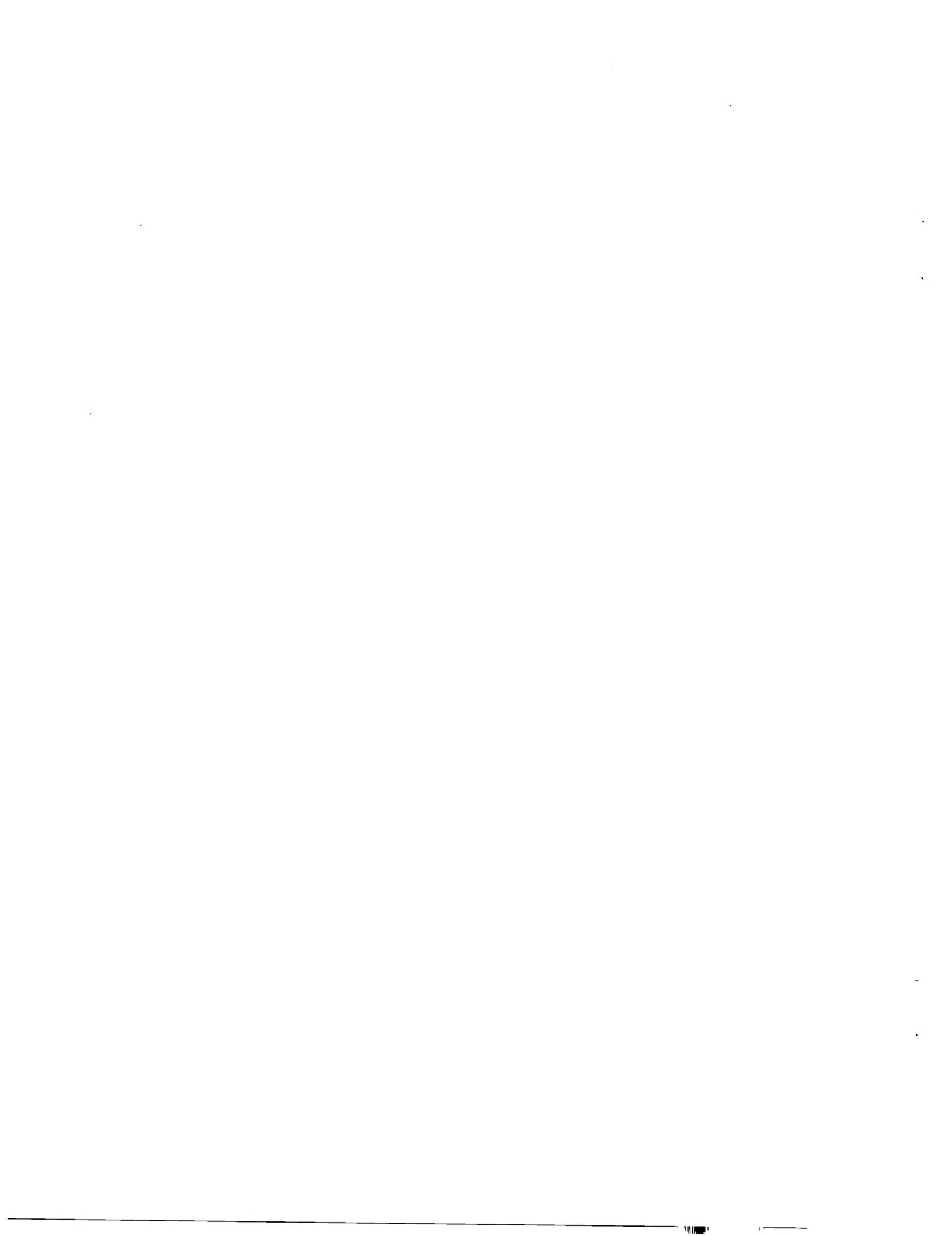


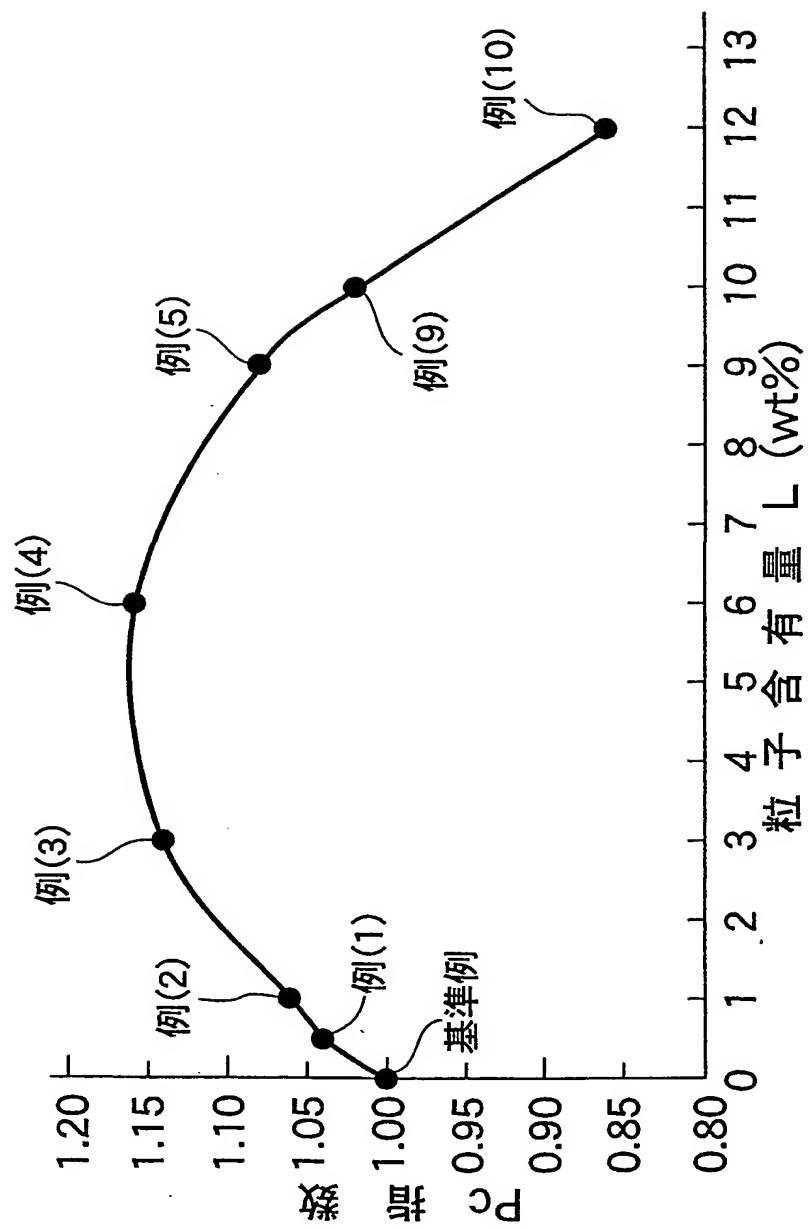
図 2





2/8

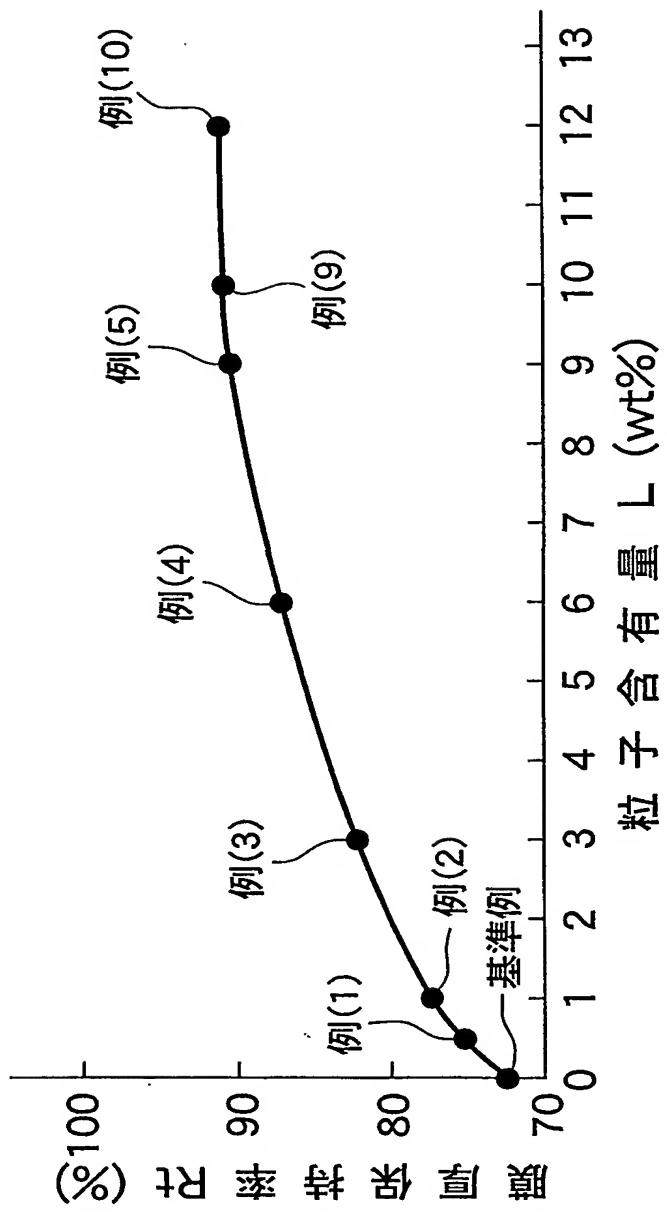
図3

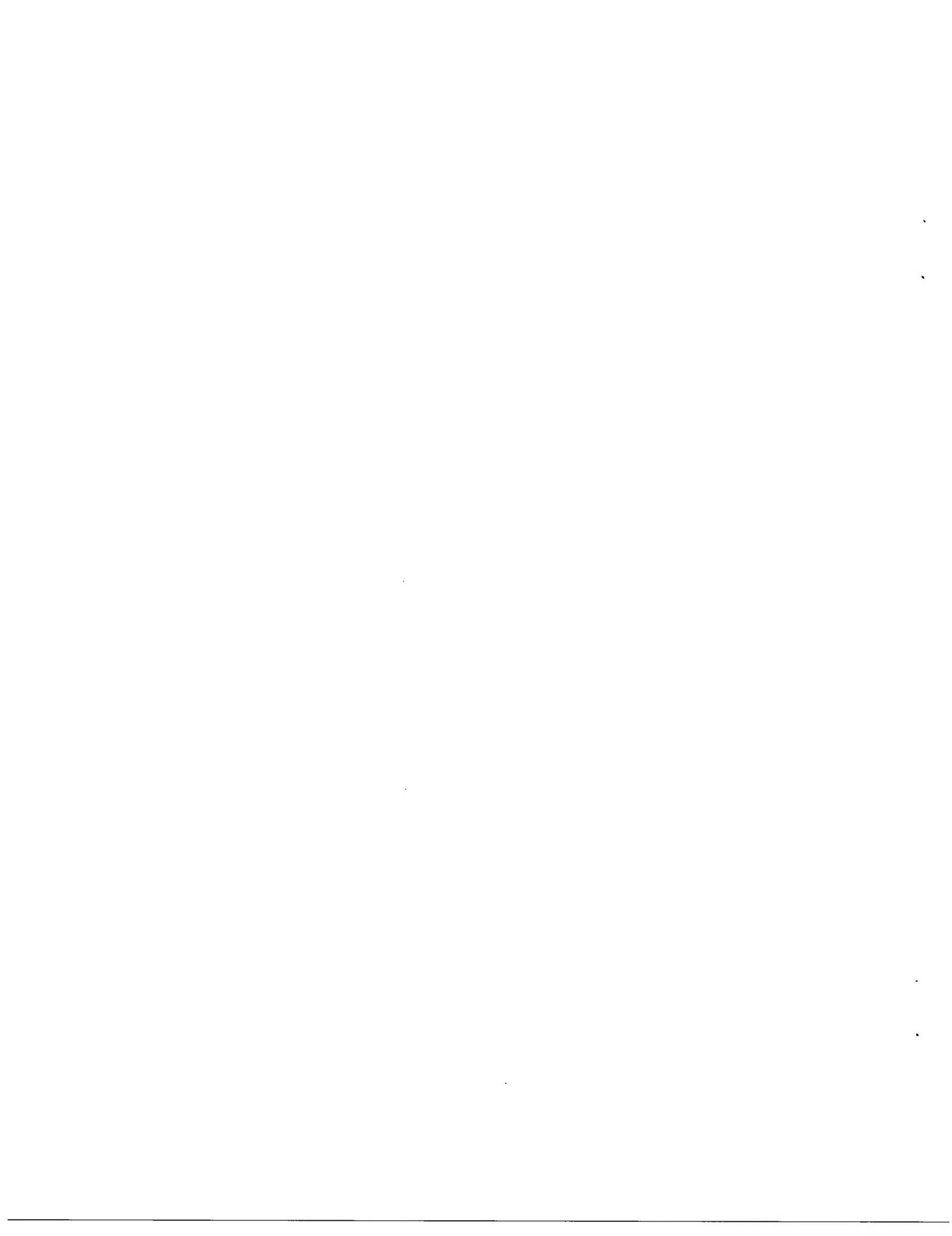




3/8

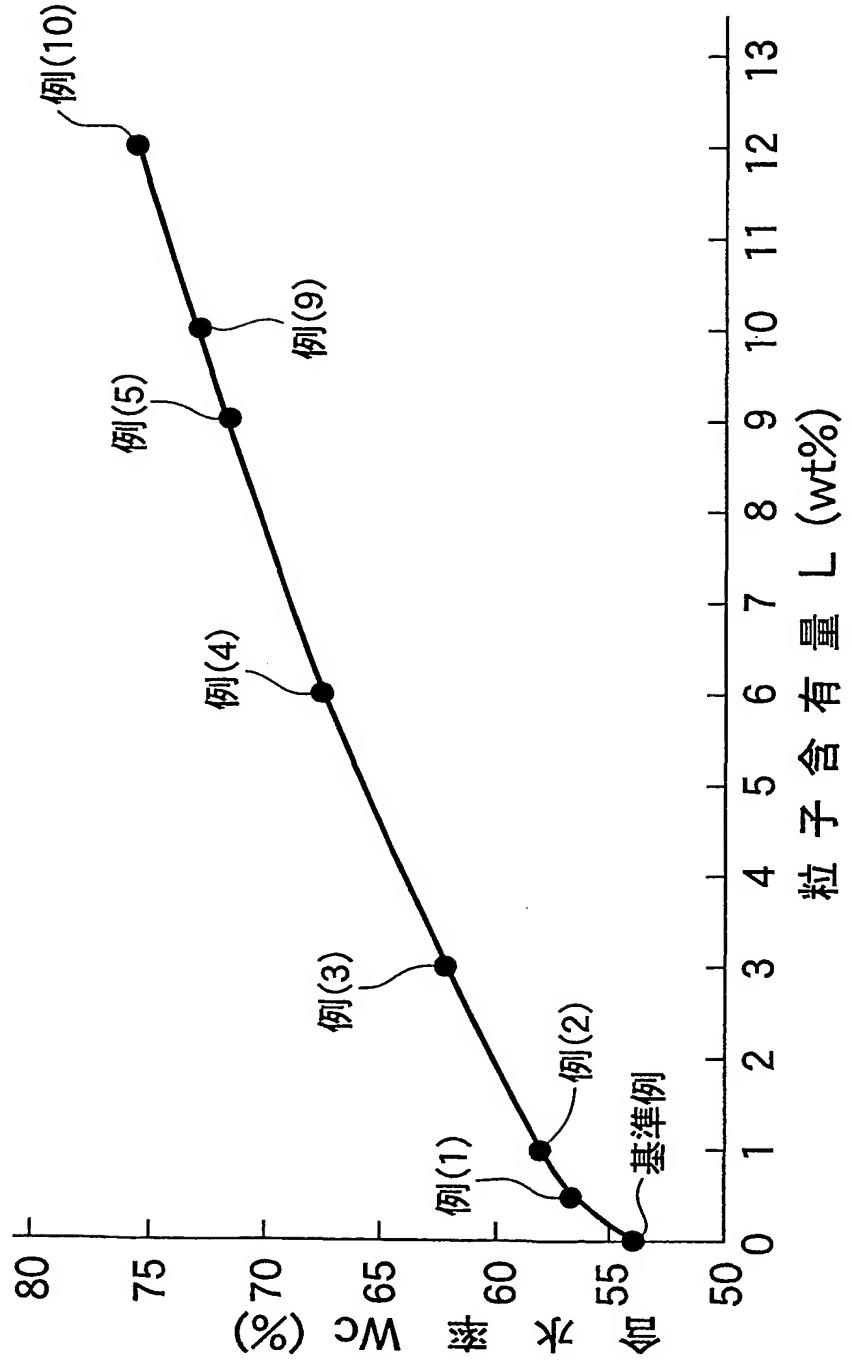
図4





4/8

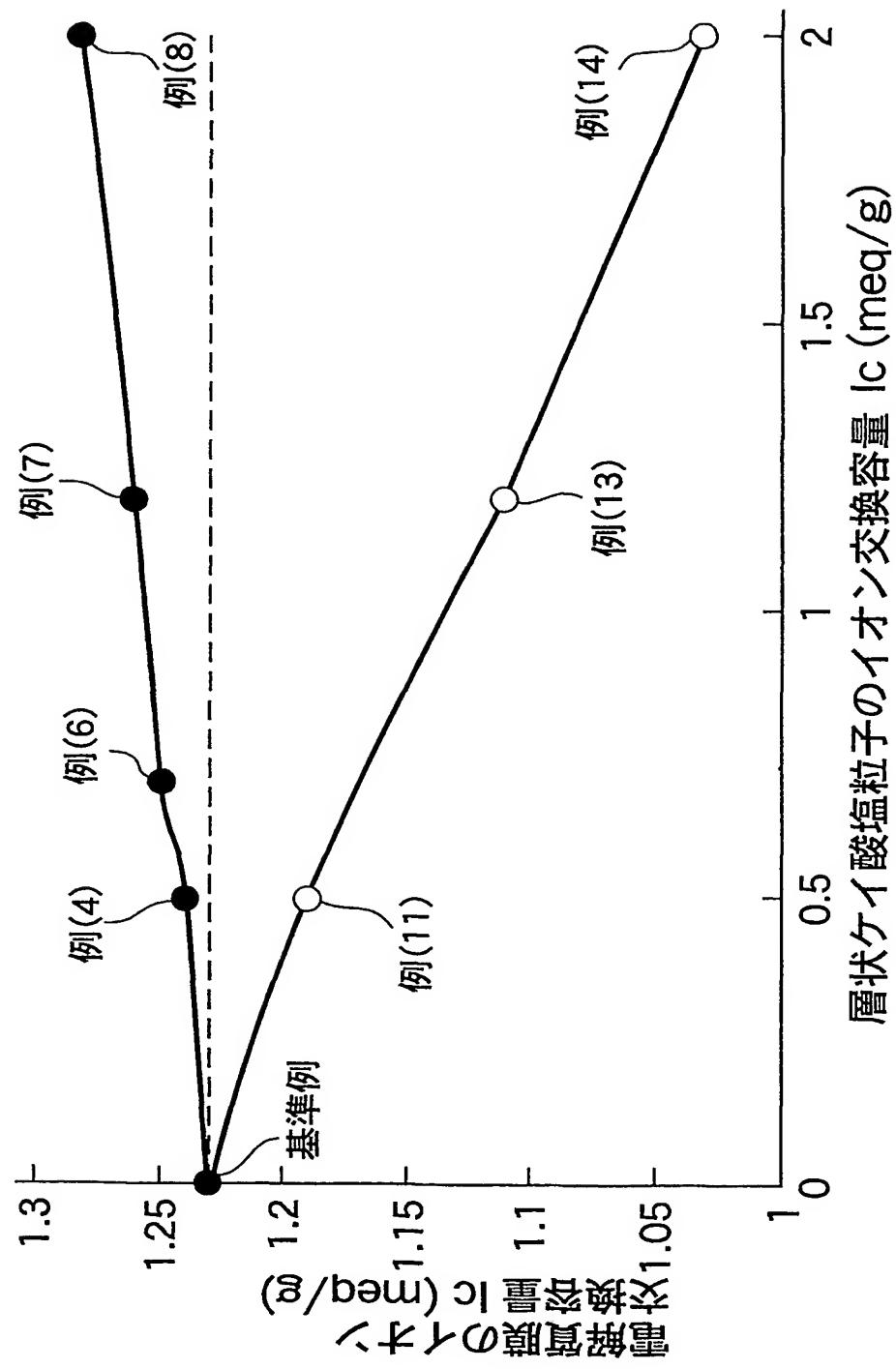
図5





5/8

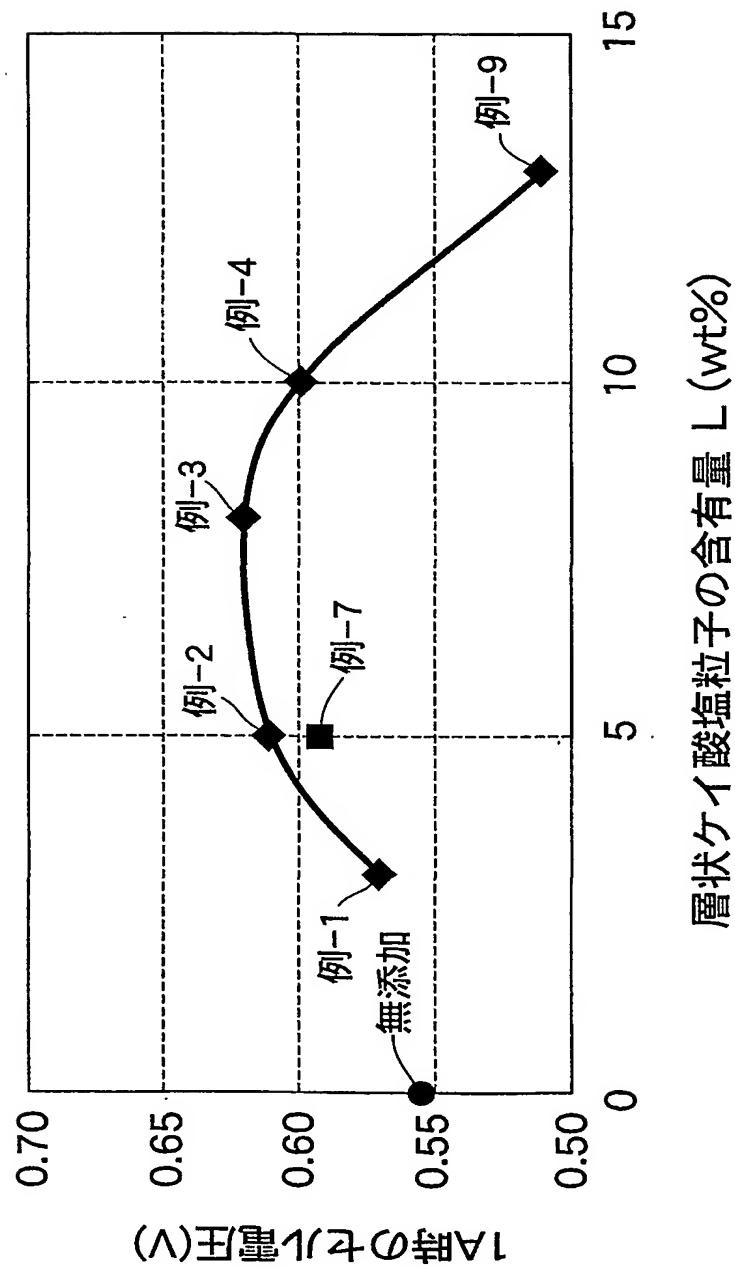
図6





6/8

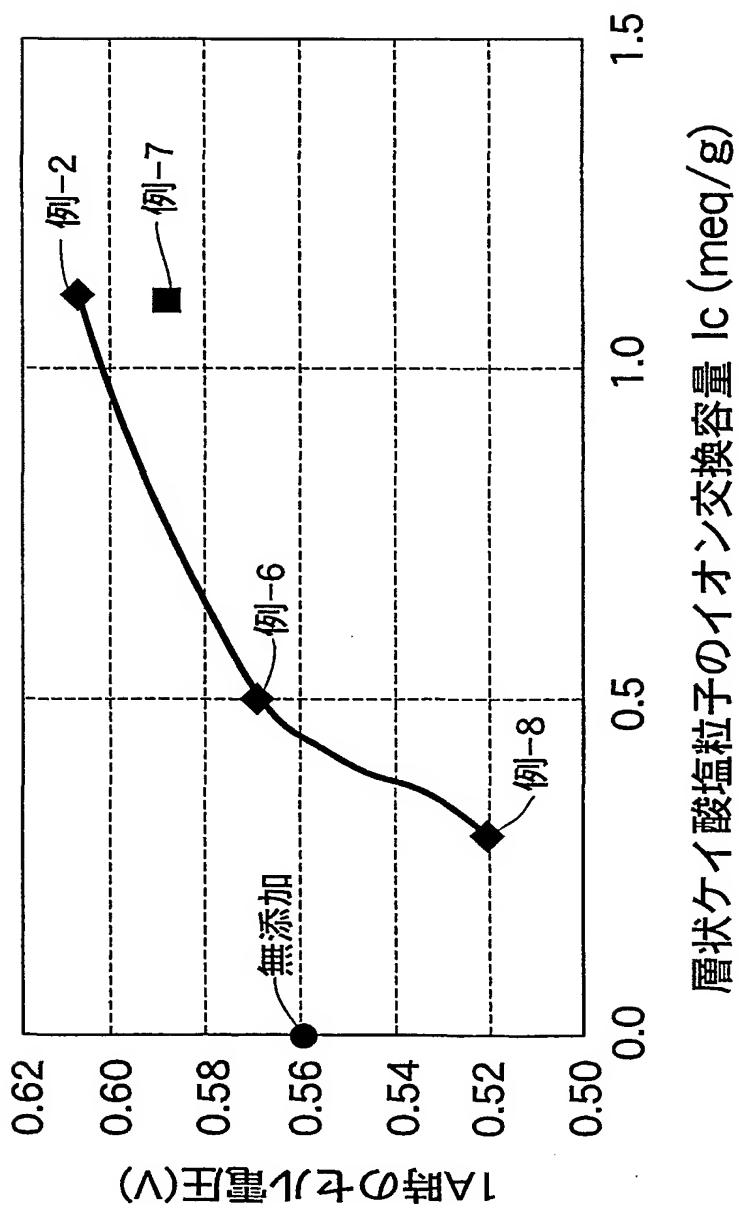
図7

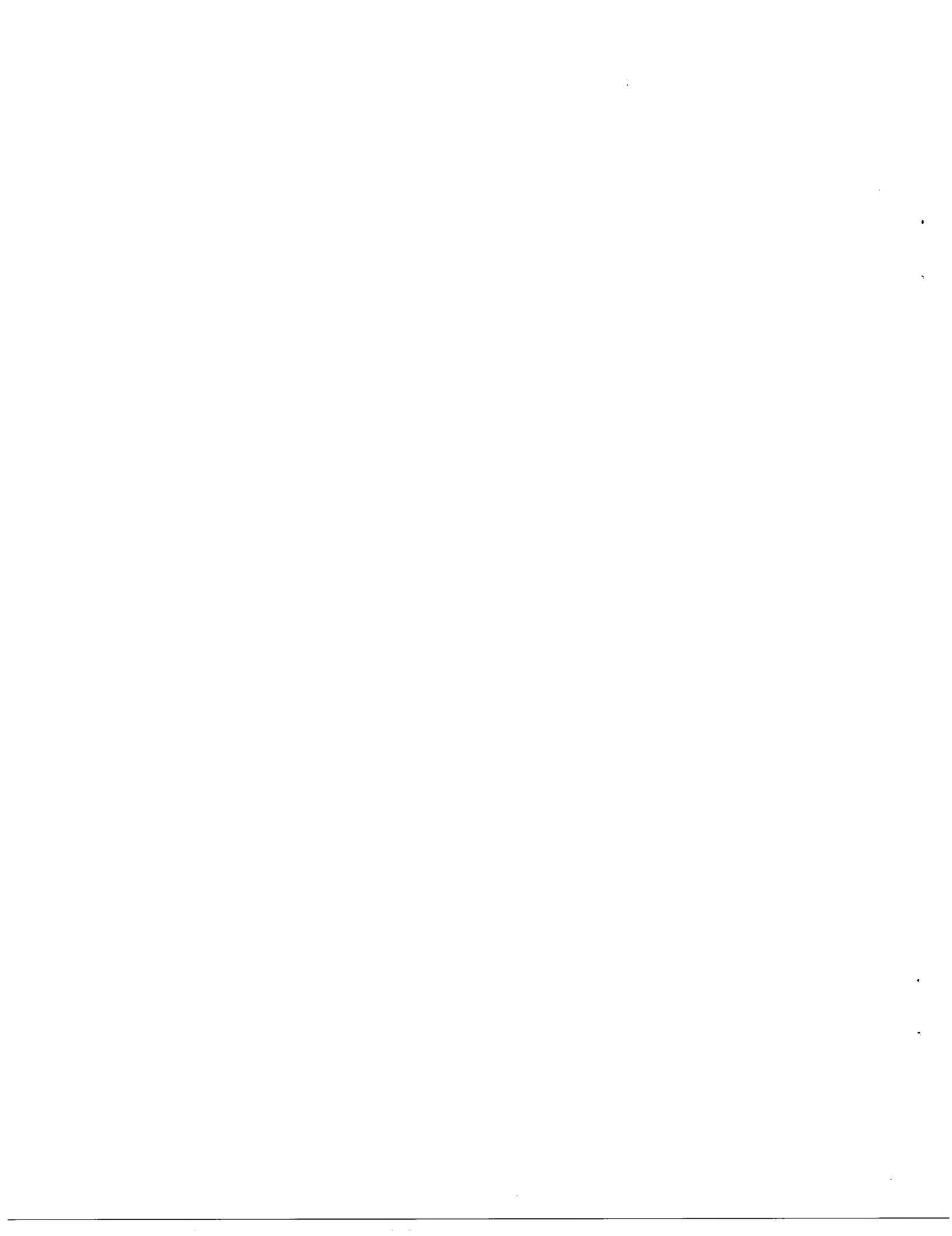




7/8

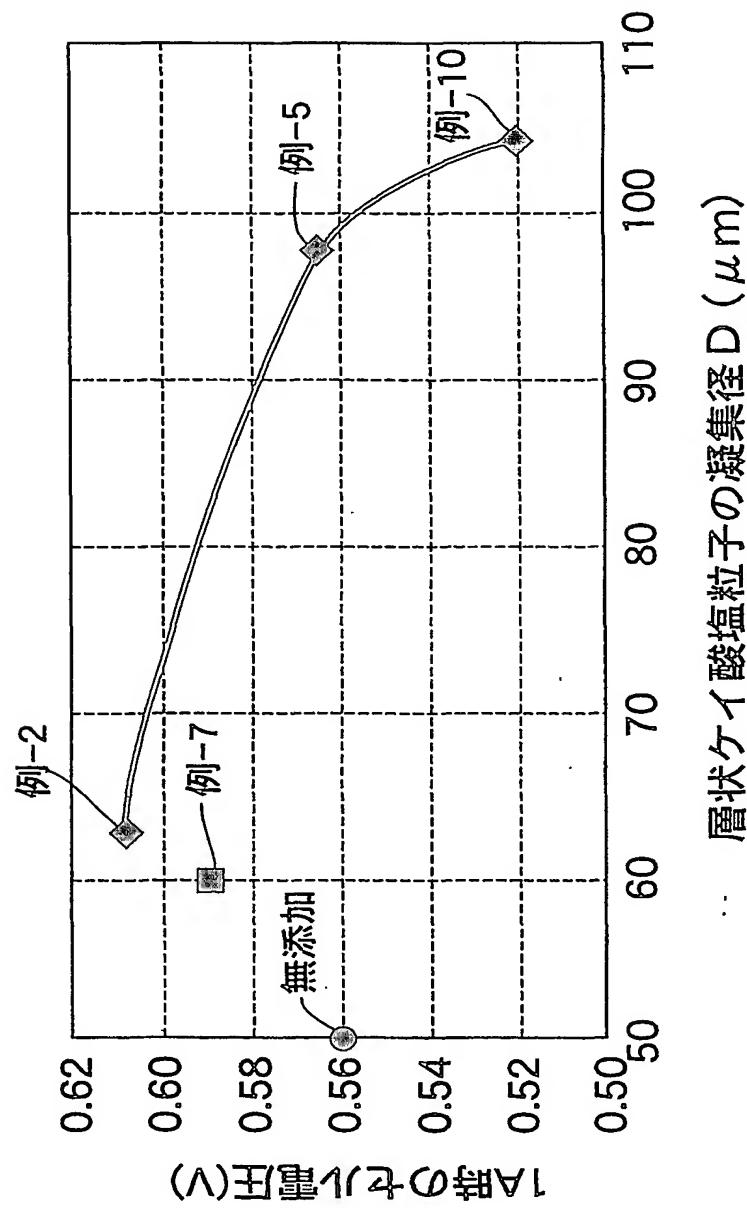
図8

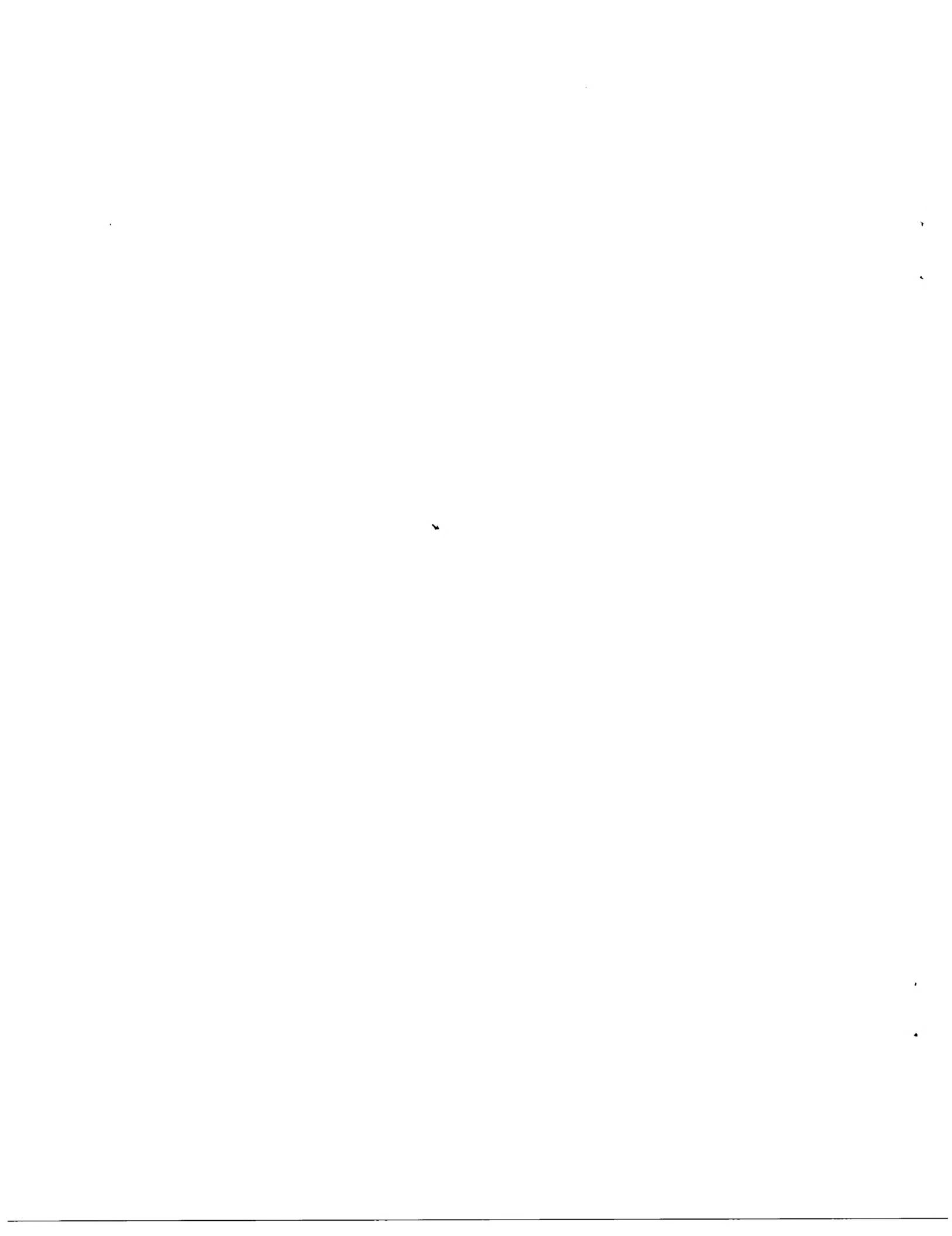




8/8

図9





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06980

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M 8/02, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M 8/02, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-283094 A (Toshiba Corporation), 29 October, 1993 (29.10.93) (Family: none)	1~2,3~8
A	WO 96/12317 A1 (University of Southern California), 25 April, 1996 (25.04.96), & EP 755576 A1 & JP 10-507572 A	1~2,3~8
P,A	JP 2000-294260 A (Sony Corporation), 20 October, 2000 (20.10.00) (Family: none)	1~2,3~8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

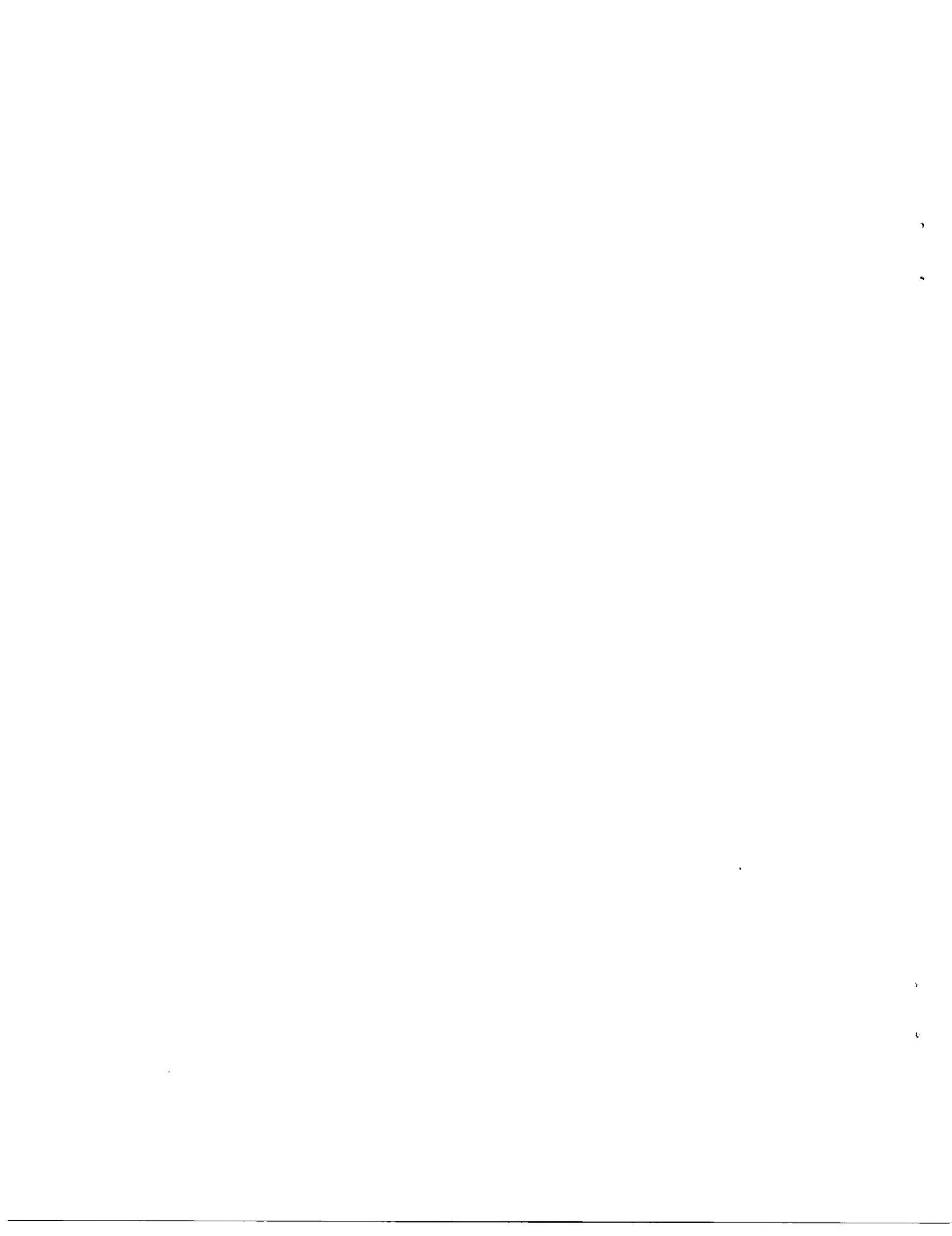
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 November, 2001 (06.11.01)Date of mailing of the international search report  
13 November, 2001 (13.11.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl' H01M 8/02, H01M8/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl' H01M 8/02, H01M8/10

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 5-283094 A(株式会社東芝) 29.10月. 1993(29. 10. 93) (ファミリーなし)	1~2, 3~8
A	WO 96/12317 A1(UNIVERSITY OF SOUTHERN CALIFORNIA) 25. April. 1996(25. 04. 96) & EP 755576 A1 & JP 10-507572 A	1~2, 3~8
P, A	JP 2000-294260 A(ソニー株式会社) 20.10月. 2000(20. 10. 00) (ファミリーなし)	1~2, 3~8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
06. 11. 01

国際調査報告の発送日  
13.11.01

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)  
小川 進

4X 8414

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3477



控

1/5

## 特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用） - 印刷日時 2001年08月13日 (13.08.2001) 月曜日 10時35分54秒

13-542

0-1	受理官庁記入欄 国際出願番号	
0-2	国際出願日	
0-3	(受付印)	
0-4	様式-PCT/R0/101 この特許協力条約に基づく国 際出願願書は、 右記によって作成された。	PCT-EASY Version 2.91 (updated 01.01.2001)
0-5	申立て 出願人は、この国際出願が特許 協力条約に従って処理されるこ とを請求する。	
0-6	出願人によって指定された受 理官庁	日本国特許庁 (R0/JP)
0-7	出願人又は代理人の書類記号	13-542
II	発明の名称	固体高分子型燃料電池
II-1	出願人 この欄に記載した者は	出願人である (applicant only)
II-2	右の指定国についての出願人で ある。	米国を除くすべての指定国 (all designated States except US)
II-4ja	名称	本田技研工業株式会社
II-4en	Name	HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA
II-5ja	あて名:	107-8556 日本国 東京都 港区
II-5en	Address:	南青山二丁目1番1号 1-1, Minami Aoyama 2-chome, Minato-ku, Tokyo 107-8556 Japan
II-6	国籍 (国名)	日本国 JP
II-7	住所 (国名)	日本国 JP
III-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor)
III-1-1	右の指定国についての出願人で ある。	米国のみ (US only)
III-1-2	氏名 (姓名)	福田 薫
III-1-4ja	Name (LAST, First)	FUKUDA, Kaoru
III-1-4en		351-0193 日本国
III-1-5ja	あて名:	埼玉県 和光市 中央1丁目4番1号
III-1-5en	Address:	株式会社本田技術研究所内 c/o Kabushiki Kaisha Honda Gijutsu Kenkyusho, 4-1, Chuo 1-chome, Wako-shi, Saitama 351-0193 Japan
III-1-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-1-7	住所 (国名)	日本国 JP





## 特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用）- 印刷日時 2001年08月13日 (13.08.2001) 月曜日 10時35分54秒

13-542

III-2 III-2-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-2-2	右の指定国についての出願人で ある。	浅野 洋一
III-2-4ja	氏名(姓名)	ASANO, Yoichi
III-2-4en	Name (LAST, First)	351-0193 日本国
III-2-5ja	あて名:	埼玉県 和光市
III-2-5en	Address:	中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 c/o Kabushiki Kaisha Honda Gijutsu Kenkyusho, 4-1, Chuo 1-chome, Wako-shi, Saitama 351-0193 Japan
III-2-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-2-7	住所 (国名)	日本国 JP
III-3 III-3-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-3-2	右の指定国についての出願人で ある。	金岡 長之
III-3-4ja	氏名(姓名)	KANAOKA, Nagayuki
III-3-4en	Name (LAST, First)	351-0193 日本国
III-3-5ja	あて名:	埼玉県 和光市
III-3-5en	Address:	中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 c/o Kabushiki Kaisha Honda Gijutsu Kenkyusho, 4-1, Chuo 1-chome, Wako-shi, Saitama 351-0193 Japan
III-3-6	国籍 (国名)	日本国 JP
III-3-7	住所 (国名)	日本国 JP



III-4 III-4-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-4-2	右の指定国についての出願人である。 氏名(姓名) Name (LAST, First)	齊藤 信広 SAITO, Nobuhiro 351-0193 日本国 埼玉県 和光市 中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 c/o Kabushiki Kaisha Honda Gijutsu Kenkyusho, 4-1, Chuo 1-chome, Wako-shi, Saitama 351-0193 Japan
III-4-4ja III-4-4en III-4-5ja	あて名:	
III-4-5en	Address:	
III-4-6 III-4-7	国籍(国名) 住所(国名)	日本国 JP 日本国 JP
III-5 III-5-1	その他の出願人又は発明者 この欄に記載した者は	出願人及び発明者である (applicant and inventor) 米国のみ (US only)
III-5-2	右の指定国についての出願人である。 氏名(姓名) Name (LAST, First)	七海 昌昭 NANAUMI, Masaaki 351-0193 日本国 埼玉県 和光市 中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 c/o Kabushiki Kaisha Honda Gijutsu Kenkyusho, 4-1, Chuo 1-chome, Wako-shi, Saitama 351-0193 Japan
III-5-4ja III-5-4en III-5-5ja	あて名:	
III-5-5en	Address:	
III-5-6 III-5-7	国籍(国名) 住所(国名)	日本国 JP 日本国 JP
IV-1	代理人又は共通の代表者、通知のあて名 下記の者は国際機関において右記のごとく出願人のために行動する。 氏名(姓名) Name (LAST, First)	代理人 (agent)
IV-1-1ja IV-1-1en IV-1-2ja	あて名:	落合 健 OCHIAI, Takeshi 105-0004 日本国 東京都 港区 新橋5丁目9番1号 野村不動産新橋5丁目ビル Nomura Fudosan Shinbashi 5-chome Bldg., 9-1, Shinbashi 5-chome, Minato-ku, Tokyo 105-0004 Japan
IV-1-2en	Address:	03-3434-4151 03-3433-5565
IV-1-3 IV-1-4	電話番号 ファクシミリ番号	



## 特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用) - 印刷日時 2001年08月13日 (13.08.2001) 月曜日 10時35分54秒

13-542

IV-2	その他の代理人	筆頭代理人と同じあて名を有する代理人 (additional agent(s) with same address as first named agent)	
IV-2-1ja	氏名 Name (s)	仁木 一明 NIKI, Kazuaki	
V	国の指定		
V-1	広域特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。)	--	
V-2	国内特許 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には括弧内に記載する。)	CA DE US	
V-5	指定の確認の宣言 出願人は、上記の指定に加えて、規則4.9(b)の規定に基づき、特許協力条約のもとで認められる他の全ての国の指定を行う。ただし、V-6欄に示した国の指定を除く。出願人は、これらの追加される指定が確認を条件としていること、並びに優先日から15月が経過する前にその確認がなされない指定は、この期間の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。		
V-6	指定の確認から除かれる国	なし (NONE)	
VI-1	先の国内出願に基づく優先権主張	2000年08月11日 (11.08.2000) 特願2000-245013 日本国 JP	
VI-1-1	先の出願日		
VI-1-2	先の出願番号		
VI-1-3	国名		
VI-2	先の国内出願に基づく優先権主張	2001年01月19日 (19.01.2001) 特願2001-12492 日本国 JP	
VI-2-1	先の出願日		
VI-2-2	先の出願番号		
VI-2-3	国名		
VI-3	先の国内出願に基づく優先権主張	2001年02月20日 (20.02.2001) 特願2001-44087 日本国 JP	
VI-3-1	先の出願日		
VI-3-2	先の出願番号		
VI-3-3	国名		
VII-1	特定された国際調査機関 (ISA)	日本国特許庁 (ISA/JP)	
VIII	照合欄		
VIII-1	願書	用紙の枚数 5	添付された電子データ -
VIII-2	明細書	21	-
VIII-3	請求の範囲	1	-
VIII-4	要約	1	-
VIII-5	図面	8	abst13-542.txt
VIII-7	合計	36	-
VIII-8	添付書類 手数料計算用紙	添付 ✓	添付された電子データ -
VIII-16	PCT-EASYディスク	-	フレキシブルディスク



## 特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用）- 印刷日時 2001年08月13日 (13.08.2001) 月曜日 10時35分54秒

13-542

VIII-18	要約書とともに提示する図の番号	1
VIII-19	国際出願の使用言語名：	日本語 (Japanese)
IX-1	提出者の記名押印	
IX-1-1	氏名(姓名)	落合 健

## 受理官庁記入欄

10-1	国際出願として提出された書類の実際の受理の日	
10-2	図面：	
10-2-1	受理された	
10-2-2	不足図面がある	
10-3	国際出願として提出された書類を補完する書類又は図面であつてその後期間内に提出されたものの実際の受理の日(訂正日)	
10-4	特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補完の期間内の受理の日	
10-5	出願人により特定された国際調査機関	ISA/JP
10-6	調査手数料未払いにつき、国際調査機関に調査用写しを送付していない	

## 国際事務局記入欄

11-1	記録原本の受理の日	
------	-----------	--



**PCT REQUEST**

Draft (NOT for submission) - printed on 03.04.2002 06:23:59 PM

0	For receiving Office use only	
0-1	International Application No.	
0-2	International Filing Date	
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	
0-4	Form - PCT/RO/101 PCT Request	
0-4-1	Prepared using	<b>PCT-EASY Version 2.91 (updated 01.01.2001)</b>
0-5	<b>Petition</b>  The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	<b>Receiving Office (specified by the applicant)</b>	<b>Japanese Patent Office (RO/JP)</b>
0-7	<b>Applicant's or agent's file reference</b>	<b>13-542</b>
I	<b>Title of Invention</b>	<b>SOLID POLYMER FUEL CELL</b>
II	<b>Applicant</b>	
II-1	This person is:	<b>applicant only</b>
II-2	Applicant for	<b>all designated States except US</b>
II-4	Name	<b>HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA</b>
II-5	Address:	<b>1-1, Minami Aoyama 2-chome, Minato-ku, Tokyo 107-8556 Japan</b>
II-6	State of nationality	<b>JP</b>
II-7	State of residence	<b>JP</b>
III-1	<b>Applicant and/or Inventor</b>	
III-1-1	This person is:	<b>applicant and inventor</b>
III-1-2	Applicant for	<b>US only</b>
III-1-4	Name (LAST, First)	<b>FUKUDA, Kaoru</b>
III-1-5	Address:	<b>c/o Kabushiki Kaisha Honda Gijutsu Kenkyusho, 4-1, Chuo 1-chome, Wako-shi, Saitama 351-0193 Japan</b>
III-1-6	State of nationality	<b>JP</b>
III-1-7	State of residence	<b>JP</b>



## PCT REQUEST

Draft (NOT for submission) - printed on 03.04.2002 06:23:59 PM

III-2	<b>Applicant and/or Inventor</b>	
III-2-1	This person is:	<b>applicant and inventor</b>
III-2-2	Applicant for	<b>US only</b>
III-2-4	Name (LAST, First)	<b>ASANO, Yoichi</b>
III-2-5	Address:	<b>c/o Kabushiki Kaisha Honda Gijutsu Kenkyusho, 4-1, Chuo 1-chome, Wako-shi, Saitama 351-0193 Japan</b>
III-2-6	State of nationality	<b>JP</b>
III-2-7	State of residence	<b>JP</b>
III-3	<b>Applicant and/or Inventor</b>	
III-3-1	This person is:	<b>applicant and inventor</b>
III-3-2	Applicant for	<b>US only</b>
III-3-4	Name (LAST, First)	<b>KANAOKA, Nagayuki</b>
III-3-5	Address:	<b>c/o Kabushiki Kaisha Honda Gijutsu Kenkyusho, 4-1, Chuo 1-chome, Wako-shi, Saitama 351-0193 Japan</b>
III-3-6	State of nationality	<b>JP</b>
III-3-7	State of residence	<b>JP</b>
III-4	<b>Applicant and/or Inventor</b>	
III-4-1	This person is:	<b>applicant and inventor</b>
III-4-2	Applicant for	<b>US only</b>
III-4-4	Name (LAST, First)	<b>SAITO, Nobuhiro</b>
III-4-5	Address:	<b>c/o Kabushiki Kaisha Honda Gijutsu Kenkyusho, 4-1, Chuo 1-chome, Wako-shi, Saitama 351-0193 Japan</b>
III-4-6	State of nationality	<b>JP</b>
III-4-7	State of residence	<b>JP</b>
III-5	<b>Applicant and/or Inventor</b>	
III-5-1	This person is:	<b>applicant and inventor</b>
III-5-2	Applicant for	<b>US only</b>
III-5-4	Name (LAST, First)	<b>NANAUMI, Masaaki</b>
III-5-5	Address:	<b>c/o Kabushiki Kaisha Honda Gijutsu Kenkyusho, 4-1, Chuo 1-chome, Wako-shi, Saitama 351-0193 Japan</b>
III-5-6	State of nationality	<b>JP</b>
III-5-7	State of residence	<b>JP</b>



## PCT REQUEST

Draft (NOT for submission) - printed on 03.04.2002 06:23:59 PM

IV-1	Agent or common representative; address for residence The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as: Name (LAST, First) Address:	agent  <b>OCHIAI, Takeshi</b> <b>Nomura Fudosan Shinbashi 5-chome Bldg.,</b> <b>9-1, Shinbashi 5-chome,</b> <b>Minato-ku, Tokyo 105-0004</b> <b>Japan</b> <b>03-3434-4151</b> <b>03-3433-5565</b>
IV-1-3	Telephone No.	
IV-1-4	Facsimile No.	
IV-2	Additional agent(s)	additional agent(s) with same address as first named agent
IV-2-1	Name(s)	<b>NIKI, Kazuaki</b>
V	Designation of States	
V-1	Regional Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	--
V-2	National Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	<b>CA DE US</b>
V-5	Precautionary Designation Statement  In addition to the designations made under items V-1, V-2 and V-3, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) of the State(s) indicated under item V-6 below. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit.	
V-6	Exclusion(s) from precautionary designations	<b>NONE</b>
VI-1	Priority claim of earlier national application	
VI-1-1	Filing date	<b>11 August 2000 (11.08.2000)</b>
VI-1-2	Number	<b>Patent Application No. 2000-245013</b>
VI-1-3	Country	<b>JP</b>
VI-2	Priority claim of earlier national application	
VI-2-1	Filing date	<b>19 January 2001 (19.01.2001)</b>
VI-2-2	Number	<b>Patent Application No. 2001-12492</b>
VI-2-3	Country	<b>JP</b>
VI-3	Priority claim of earlier national application	
VI-3-1	Filing date	<b>20 February 2001 (20.02.2001)</b>
VI-3-2	Number	<b>Patent Application No. 2001-44087</b>
VI-3-3	Country	<b>JP</b>



## PCT REQUEST

Draft (NOT for submission) - printed on 03.04.2002 06:28:35 PM

VII-1	International Searching Authority Ch s n	Japan se Pat ent Offic (JPO) (ISA/JP)	
VIII	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
VIII-1	Request	5	-
VIII-2	Description	21	-
VIII-3	Claims	1	-
VIII-4	Abstract	1	-
VIII-5	Drawings	8	-
VIII-7	<b>TOTAL</b>	<b>36</b>	
	Accompanying Items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
VIII-8	Fee calculation sheet	✓	-
VIII-16	PCT-EASY diskette	-	<b>diskette</b>
VIII-18	Figure of the drawings which should accompany the abstract	1	
VIII-19	Language of filing of the International application	Japanese	
IX-1	Signature of applicant or agent		
IX-1-1	Name (LAST, First)	OCHIAI, Takeshi	

## FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported International application	
10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported International application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA / JP
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

## FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	
------	----------------------------------------------------------------	--



## 明細書

## 固体高分子型燃料電池

## 発明の分野

5 本発明は固体高分子型燃料電池に関する。

## 背景技術

この種の燃料電池において、その電解質膜は、高分子イオン交換成分を用いて構成されているが、100℃前後の温度下で使用されるため、良好な高温強度を持つことが要求される。

10 従来は、例えば、電解質膜の高温強度を優先させて、そのイオン交換容量を犠牲にする、といった手段が採用されている。

しかしながら従来の手段によると、イオン交換容量が低いことに起因して発電性能レベルが低位にならざるを得ない、という問題があった。

15 固体高分子型燃料電池においては、電解質膜中を燃料極から酸素極に向かってプロトンが同伴水と共に移動する。そのため、燃料極は乾燥し易く、プロトン伝導性が低下するおそれがある。一方、酸素極では電極反応による生成水が過剰になると、フラッティング現象（酸素極が濡れてガスの拡散経路が閉塞される現象）が起こる。このため、燃料極では水分を補給すると共に、酸素極では水分を除去する必要がある。

20 このような水分管理のために、（a）電解質膜を、それに縫り糸状の繊維を挟み込んでサンドイッチ構造にすることにより、繊維を介して電解質膜を加湿する方法および（b）水吸着剤を燃料極等に添加する方法（日本特開平10-334922号公報参照）が提案されている。しかしながら、（a）方法には、繊維により電解質膜の厚さが増すため、そのイオン伝導性が低下するという問題があり、また（b）方法には、水吸着剤の添加により燃料極等のイオン交換容量が低下するという問題があった。

## 25 発明の開示

本発明は、優れた高温強度を有し、またその高温強度向上手段によって、イオン交換容量を低下させることがない電解質膜を備えた固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

前記目的を達成するため本発明によれば、電解質膜と、その電解質膜の両側にそれぞれ



密着する空気極および燃料極とを有する固体高分子型燃料電池において、前記電解質膜は高分子イオン交換成分よりなる膜主体と、その膜主体に分散し、且つ金属イオンをプロトンとイオン交換させる処理を施された複数の層状ケイ酸塩粒子とを有し、またプロトン伝導度  $P_c$  が  $P_c > 0.05 \text{ S/cm}$  である、固体高分子型燃料電池が提供される。

5 前記のように構成すると、層状ケイ酸塩粒子に因る粒子分散強化能を得て電解質膜の高温強度を向上させ、その耐久性を高めることができる。

一方、層状ケイ酸塩粒子は固有のイオン交換容量を有するので、これを膜本体に分散させても、そのイオン交換容量を、層状ケイ酸塩粒子無添加の場合よりも低下させるようなことはなく、また層間には前記イオン交換処理によるプロトンが存在すると共に高温下では膜主体に供給される水分が存在して電解質膜の保水性が高められているので、電解質膜のプロトン伝導度  $P_c$  を、前記のように、 $P_c > 0.05 \text{ S/cm}$  に高めることが可能である。

10 15 このようなプロトン伝導度  $P_c$  を有する電解質膜は前記燃料電池の発電性能を向上させる上で有効である。プロトン伝導度  $P_c$  が  $P_c \leq 0.05 \text{ S/cm}$  では発電性能向上効果は望めない。

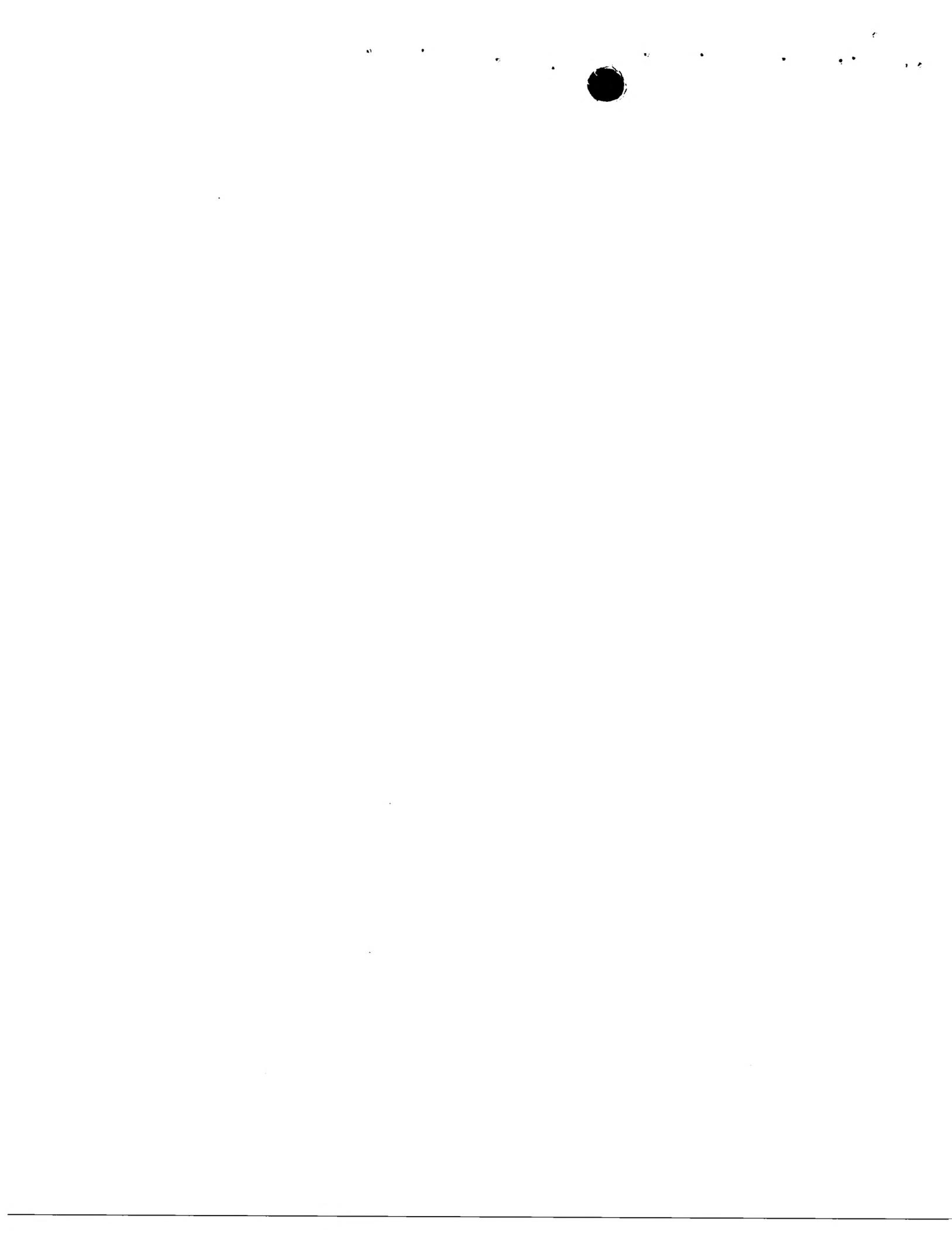
本発明は、電解質膜の厚さを増大させることなく、また燃料極等のイオン交換容量を低下させずに低加湿運転が可能な高分子電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

前記目的を達成するため本発明によれば、電解質膜と、その電解質膜の両側にそれぞれ密着する空気極および燃料極とを有する固体高分子型燃料電池において、前記空気極および燃料極が、複数の触媒粒子と、高分子イオン交換成分と、複数の層状ケイ酸塩粒子とを有する、固体高分子型燃料電池が提供される。

このように構成すると、発電性能を低下させることなく低加湿運転が可能な固体高分子型燃料電池を提供することができる。

#### 図面の簡単な説明

25 図1は固体高分子型燃料電池の概略側面図、図2は電解質膜の要部拡大断面図、図3は粒子含有量  $L$  と  $P_c$  指数との関係を示すグラフ、図4は粒子含有量  $L$  と膜厚保持率  $R_t$  との関係を示すグラフ、図5は粒子含有量  $L$  と含水率  $W_c$  との関係を示すグラフ、図6は層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量  $I_c$  と電解質膜のイオン交換容量  $I_c$  との関係を示すグラフ、図7は層状ケイ酸塩粒子の含有量  $L$  と発電性能（1 A時のセル電位）との関係を示す



すグラフ、図8は層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量  $I_c$  と発電性能（1 A時のセル電位）との関係を示すグラフ、図9は層状ケイ酸塩粒子の凝集径Dと発電性能（1 A時のセル電位）との関係を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### 5 [実施例 I]

図1において、固体高分子型燃料電池（セル）1は、電解質膜2と、その両側にそれぞれ密着する空気極3および燃料極4と、それら両極3、4にそれぞれ密着する一対の拡散層5、6と、それら両拡散層5、6に密着する一対のセパレータ7、8とよりなる。

図2に明示するように、電解質膜2は、高分子イオン交換成分、例えば芳香族炭化水素系高分子イオン交換成分よりなる膜主体9と、その膜主体9に分散し、且つ金属イオンをプロトンとイオン交換させる処理を施された複数の層状ケイ酸塩粒子10とより構成され、プロトン伝導度  $P_c$  が  $P_c > 0.05 \text{ S/cm}$  である、といった特性を有する。空気極3および燃料極4は、それぞれ、カーボンブラック粒子の表面に複数の  $P_t$  粒子を担持させた複数の触媒粒子と、例えばプロトン伝導性バインダとよりなる。

15 各拡散層5、6は多孔質のカーボンペーパ、カーボンプレート等を有し、また各セパレータ7、8は、同一の形態を有するように、例えば黒鉛化炭素より構成され、空気極3側のセパレータ7に存する複数の溝11に空気が、また燃料極4側のセパレータ8に在って前記溝11と交差する関係の複数の溝12に水素がそれぞれ供給される。

20 芳香族炭化水素系高分子イオン交換成分は、無フッ素であって溶剤に可溶であるといった特性を有する。この種の高分子イオン交換成分としては、表1に挙げた各種イオン交換体が用いられる。



【表1】

高分子イオン交換成分	母 体	母体のベンゼン環のH原子との置換基
例 1	ポリエーテルエーテルケトン (P E E K)	スルホン酸基
例 2	ポリエーテルスルホン (P E S)	
例 3	ポリスルホン (P S F)	
例 4	ポリエーテルイミド (P E I)	
例 5	ポリフェニレンスルフイド (P P S)	
例 6	ポリフェニレンオキシド (P P O)	

溶剤としては、表2に挙げた各種極性溶剤が用いられる。

【表2】

極 性 溶 剂	沸 点
ジメチルアセトアミド (D M A c)	1 6 5. 5 °C
ジメチルホルムアミド (D M F)	1 5 3 °C
ジメチルスルフォキシド (D M S O)	1 8 9 °C
トリエチルfosフェート (T E P)	1 1 5 °C
N-メチルピロリドン (N M P)	2 0 2 °C



層状ケイ酸塩粒子10としては、スメクタイト族鉱物、例えばモンモリロナイト [ $M_{0.33}Si_4(Mg_{0.33}Al_{1.67})O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ ; M: Na], サポナイト [ $M_{0.33}(Si_{3.67}Al_{0.33})Mg_3O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ ; M: Na], ヘクトライト [ $M_{0.33}Si_4(Mg_{2.67}Li_{0.33})O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ ; M: Na], スチーブンサイト [ $M_{0.17}Si_4Mg_{2.92}O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ ; M: Na], バーミキュライト [ $M_{0.86}(Al_{0.86}Si_{3.14})Al_2O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ ; M: Na] 等の粒子が用いられる外、合成雲母、例えばフッ素四ケイ素雲母 [ $M \cdot Mg_{2.5}(Si_4O_{10})F_2$ ; M: Na], テニオライト [ $M \cdot Mg_2(Si_4O_{10})F_2$ ; M: Na, Li] 等の粒子も用いられる。各層状ケイ酸塩粒子10の使用に当っては、その粒子10を無機酸に浸漬して、その層間金属イオンであるNaイオン、Liイオン等をプロトンとイオン交換させる。無機酸としては塩酸、硫酸、硝酸等が用いられる。

電解質膜2を前記のように構成すると、層状ケイ酸塩粒子10に因る粒子分散強化能を得て電解質膜2の高温強度を向上させ、その耐久性を高めることができる。

一方、層状ケイ酸塩粒子10は固有のイオン交換容量を有するので、これを膜本体9に分散させても、そのイオン交換容量を、層状ケイ酸塩粒子無添加の場合よりも低下させるようなことはなく、また層間には前記イオン交換処理によるプロトンが存在すると共に高温下では膜主体9に供給される水分が存在して電解質膜2の保水性が高められているので、電解質膜2のプロトン伝導度Pcを、前記のように  $Pc > 0.05 S/cm$  に高めることが可能である。

このようなプロトン伝導度Pcを有する電解質膜2は前記燃料電池の発電性能を向上させる上で有効である。

層状ケイ酸塩粒子10は、粒径dが  $0.001 \mu m \leq d \leq 2 \mu m$  であり、またイオン交換容量Icが  $0.5 meq/g \leq Ic \leq 2.0 meq/g$  であって、電解質膜2における粒子含有量Lが  $L \leq 10 wt\%$  であることが必要である。これら三要件と前記イオン交換処理とを組合せることによって、電解質膜2の高温強度を高め、またプロトン伝導度Pcを  $Pc > 0.05 S/cm$  の向上させることができる。ただし、粒径dが  $d > 2 \mu m$  であるか、イオン交換容量Icが  $Ic < 0.5 meq/g$  である場合には、電解質膜2のイオン交換容量Icが、層状ケイ酸塩粒子無添加の場合よりも低下する。また粒径dが  $d < 0.001 \mu m$  であるか、イオン交換容量Icが  $Ic > 2.0 meq/g$  である場合には、安



定な分散状態が得られず、保水性向上も望めない。さらにまた粒子含有量LがL>10wt%では電解質膜2のプロトン伝導度Pcが層状ケイ酸塩粒子無添加の場合よりも低下する。

以下、具体例について説明する。

5 [第I例]

a. 電解質膜の製造

<例-1>

粒径dがd≤2μmで、且つイオン交換容量IcがIc=0.5meq/gのヘクトライト粒子10の集合体を、0.1N塩酸に浸漬してイオン交換処理を行った。この場合、  
10 ヘクトライト粒子10の層間Naイオンがプロトンとイオン交換される。

芳香族炭化水素系高分子イオン交換成分として、表1の例1（PEEKスルホン化物）を用意し、これを表2のNMPに還流溶解した。この溶液における高分子イオン交換成分の含有量は10wt%である。

この高分子イオン交換成分含有溶液に、イオン交換処理後のヘクトライト粒子10を、  
15 その含有量Lが、電解質膜2においてL=0.5wt%となるように添加して膜成形材料を調製した。この膜成形材料を用いて、厚さ50μmの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（1）とする。

<例-2>

イオン交換処理後のヘクトライト粒子10の含有量LをL=1wt%に設定した、とい  
20 うこと以外は、例-1と同様の方法で、例（1）と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（2）とする。

<例-3>

イオン交換処理後のヘクトライト粒子10の含有量LをL=3wt%に設定した、とい  
25 うこと以外は、例-1と同様の方法で、例（1）と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（3）とする。

<例-4>

イオン交換処理後のヘクトライト粒子10の含有量LをL=6wt%に設定した、とい  
うこと以外は、例-1と同様の方法で、例（1）と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（4）とする。



## &lt;例-5&gt;

イオン交換処理後のヘクトライト粒子10の含有量LをL=9wt%に設定した、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(5)とする。

## 5 &lt;例-6&gt;

イオン交換容量IcがIc=0.7meq/gのサポナイト粒子10を用い、またイオン交換処理後のサポナイト粒子10の含有量LをL=6wt%に設定した、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(6)とする。

## 10 &lt;例-7&gt;

イオン交換容量IcがIc=1.2meq/gのモンモリロナイト粒子10を用い、またイオン交換処理後のモンモリロナイト粒子10の含有量LをL=6wt%に設定した、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(7)とする。

## 15 &lt;例-8&gt;

イオン交換容量IcがIc=2meq/gのテニオライト粒子10を用い、またイオン交換処理後のテニオライト粒子10の含有量LをL=6wt%に設定した、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(8)とする。

## 20 &lt;例-9&gt;

イオン交換処理後のヘクトライト粒子10の含有量LをL=10wt%に設定した、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(9)とする。

## &lt;例-10&gt;

25 イオン交換処理後のヘクトライト粒子10の含有量LをL=12wt%に設定した、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(10)とする。

## &lt;例-11&gt;

イオン交換処理を施されていないヘクトライト粒子10を用い、またヘクトライト粒子



10 の含有量LをL=6 wt %に設定した, ということ以外は, 例-1と同様の方法で, 例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(11)とする。

<例-12>

粒径dがd≤3 μmのヘクトライト粒子10を用い, またイオン交換処理後のヘクトライト粒子10の含有量LをL=6 wt %に設定した, ということ以外は, 例-1と同様の方法で, 例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(12)とする。

<例-13>

イオン交換容量IcがIc=1. 2 meq/gで, 且つイオン交換処理を施されていないモンモリロナイト粒子10を用い, またモンモリロナイト粒子10の含有量LをL=6 wt %に設定した, ということ以外は, 例-1と同様の方法で, 例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(13)とする。

<例-14>

イオン交換容量IcがIc=2 meq/gで, 且つイオン交換処理を施されていないテニオライト粒子10を用い, またテニオライト粒子10の含有量LをL=6 wt %に設定した, ということ以外は, 例-1と同様の方法で, 例(1)と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例(14)とする。

b. 電解質膜-電極集成体の製造

カーボンブラック粒子に複数のPt粒子を担持させて触媒粒子を調製した。触媒粒子におけるPt粒子の含有量は4.5 wt %である。また複数の多孔質カーボンペーパの片面に, PTFEとカーボン粒子とよりなる下地層を形成して複数の拡散層5, 6を得た。さらにNafion(デュポン社製)を, イソプロピルアルコールとn-プロピルアルコールとよりなる混合溶媒に溶解して, プロトン伝導性を持つバインダ溶液を調製した。この溶液におけるNafionの含有量は5 wt %である。

前記バインダ溶液に, 重量比で, Nafion:触媒粒子=1. 25:2となるように触媒粒子を混合し, 次いでボールミルを用いて触媒粒子の分散を図り, 空気極3および燃料極4用ペーストを調製した。このペーストを, Pt量が0. 5 mg/cm<sup>2</sup>となるように各拡散層5, 6の下地層上にスクリーン印刷によって塗布し, 次いで60℃にて10分間の乾燥を行い, その後120℃にて減圧乾燥を行って空気極3および燃料極4を得た。電解質膜2



の例（1）において、その一面に空気極3を介して一方の拡散層5を当て、また他面に燃料極4を介して他方の拡散層6を当てて、150°C, 2.5 MPa, 1分間の条件でホットプレスを行い、電解質膜-電極集成体を得た。

前記と同様の方法で、電解質膜2の基準例（層状ケイ酸塩粒子を含まない）、例（2）～  
5 （14）を用いて14種の電解質膜-電極集成体を製造した。

c. 電解質膜のイオン交換容量Ic, プロトン伝導度Pc, 膜厚保持率Rtおよび含水率Wcの測定、ならびに燃料電池の発電電位の測定

イオン交換容量の測定に当っては滴定法を適用し、またプロトン伝導度Pcの測定に当っては、インピーダンスアナライザ（商品名：ソーラトロンS1 1260）を用い、恒  
10 温恒湿槽にて2端子法を適用した。

膜厚保持率Rtの測定に当っては、次のような手段を採用した。即ち、温度135°C、  
湿度90%の環境において電解質膜2を面圧0.8 MPaにて200時間放置するクリー  
プテストを行い、次いで電解質膜2を切断して膜厚を顕微鏡にて測定し、その後テスト前  
の厚さをt1とし、またテスト後の厚さをt2として、膜厚保持率Rt = (t2/t1) ×  
15 100 (%)を算出した。

含水率Wcの測定に当っては、次のような手段を採用した。即ち、電解質膜2を90°C  
の熱水に浸漬後、室温にてその電解質膜2の重量w1を測定し、次いで電解質膜2を真空  
状態にした110°Cの温度環境に保持し、その後電解質膜2の重量w2を測定した。そし  
て、水分量w3をw3 = w1 - w2として算出し、次いで含水率Wc = (w3/w1) ×  
20 100 (%)を算出した。

燃料電池の発生電位の測定に当っては、各電解質膜-電極集成体を用いて燃料電池を組  
立て、各燃料電池について、アノードガス：純水素；カソードガス：空気；両ガスの圧力  
100 kPa, 利用率50%, 相対温度50%；燃料電池の動作温度85°C；の条件下に  
おいて、電流密度が0.2 A/cm<sup>2</sup>のときの電位(V)を求めた。

25 d. 測定結果

表3は、例（1）～（14）に関する層状ケイ酸塩粒子10の諸元、電解質膜2の各種  
測定値および燃料電池の発電電位をまとめたものである。表中、基準例は表1の例1、つ  
まりPEEKスルホン化物のみからなる電解質膜であり、またPc指数は、基準例のプロ  
トン伝導度Pcに対する例（1）等のプロトン伝導度Pcの上昇度合を示す。



【表3】

電解質膜	層状ケイ酸塩の種類	層状ケイ酸塩粒子						電解質膜				燃料電池電位(V)
		イオン交換容量 I <sub>C</sub> (meq/g)	粒径 d (μm)	イオン交換処理の有無	粒子含有量 L (wt%)	イオン交換容量 I <sub>C</sub> (meq/g)	プロトン伝導度 P <sub>C</sub> (S/cm)	P <sub>C</sub> 指數 (Pc/0.05)	膜厚保持率 R <sub>t</sub> (%)	含水率 W <sub>C</sub> (%)		
基準例	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
例(1)	ヘクトライト	0.5	≤2	有り	0.5	1.24	0.052	1.04	75.2	56.7	0.70	
例(2)	ヘクトライト	0.5	≤2	有り	1	1.24	0.053	1.06	77.5	58.1	0.70	
例(3)	ヘクトライト	0.5	≤2	有り	3	1.23	0.057	1.14	79.8	62.1	0.70	
例(4)	ヘクトライト	0.5	≤2	有り	6	1.24	0.058	1.16	87.2	67.5	0.70	
例(5)	ヘクトライト	0.5	≤2	有り	9	1.23	0.054	1.08	90.6	71.6	0.70	
例(6)	サポナイト	0.7	≤2	有り	6	1.25	0.061	1.22	87.3	64.8	0.71	
例(7)	モンモリロナイト	1.2	≤2	有り	6	1.26	0.066	1.32	86.9	63.5	0.75	
例(8)	テニオライト	2	≤2	有り	6	1.28	0.069	1.38	87.5	64.1	0.75	
例(9)	ヘクトライト	0.5	≤2	有り	10	1.26	0.051	1.02	91.2	72.9	0.70	
例(10)	ヘクトライト	0.5	≤2	有り	12	1.23	0.043	0.86	91.5	75.6	0.62	
例(11)	ヘクトライト	0.5	≤2	無し	6	1.19	0.049	0.98	87.1	64.1	0.63	
例(12)	ヘクトライト	0.5	≤3	有り	6	1.22	0.047	0.94	87.4	64.1	0.62	
例(13)	モンモリロナイト	1.2	≤2	無し	6	1.11	0.049	0.98	87.2	62.8	0.63	
例(14)	テニオライト	2	≤2	無し	6	1.03	0.048	0.96	86.5	63.5	0.62	

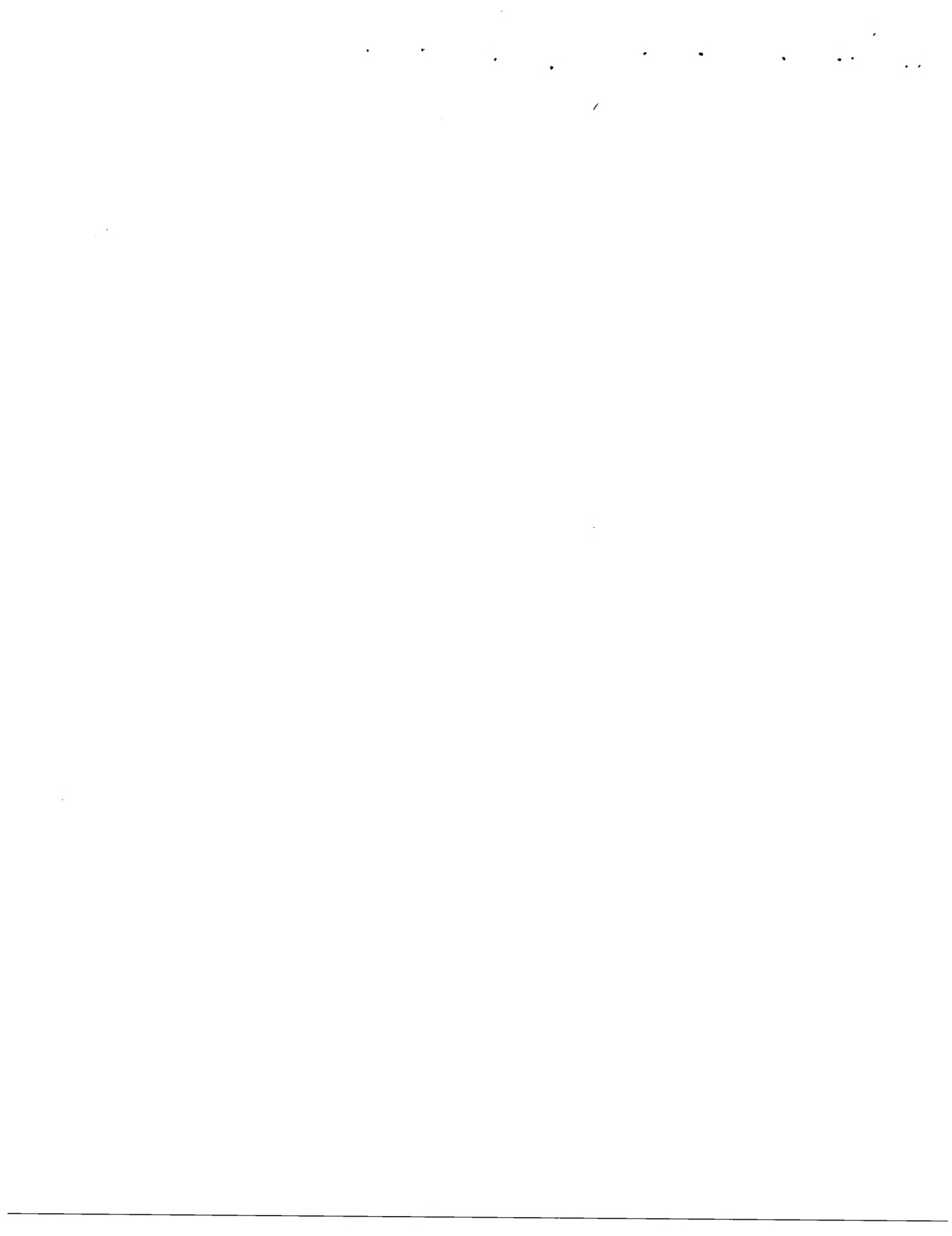


図3は、表3に基づいて、基準例、例(1)～(5), (9), (10)に関し、粒子含有量LとPc指数との関係をグラフ化したものである。表3および図3から明らかのように、粒子含有量Lを $L \leq 10 \text{ wt\%}$ に設定することによって基準例よりもプロトン伝導度Pcを上昇させることができる。

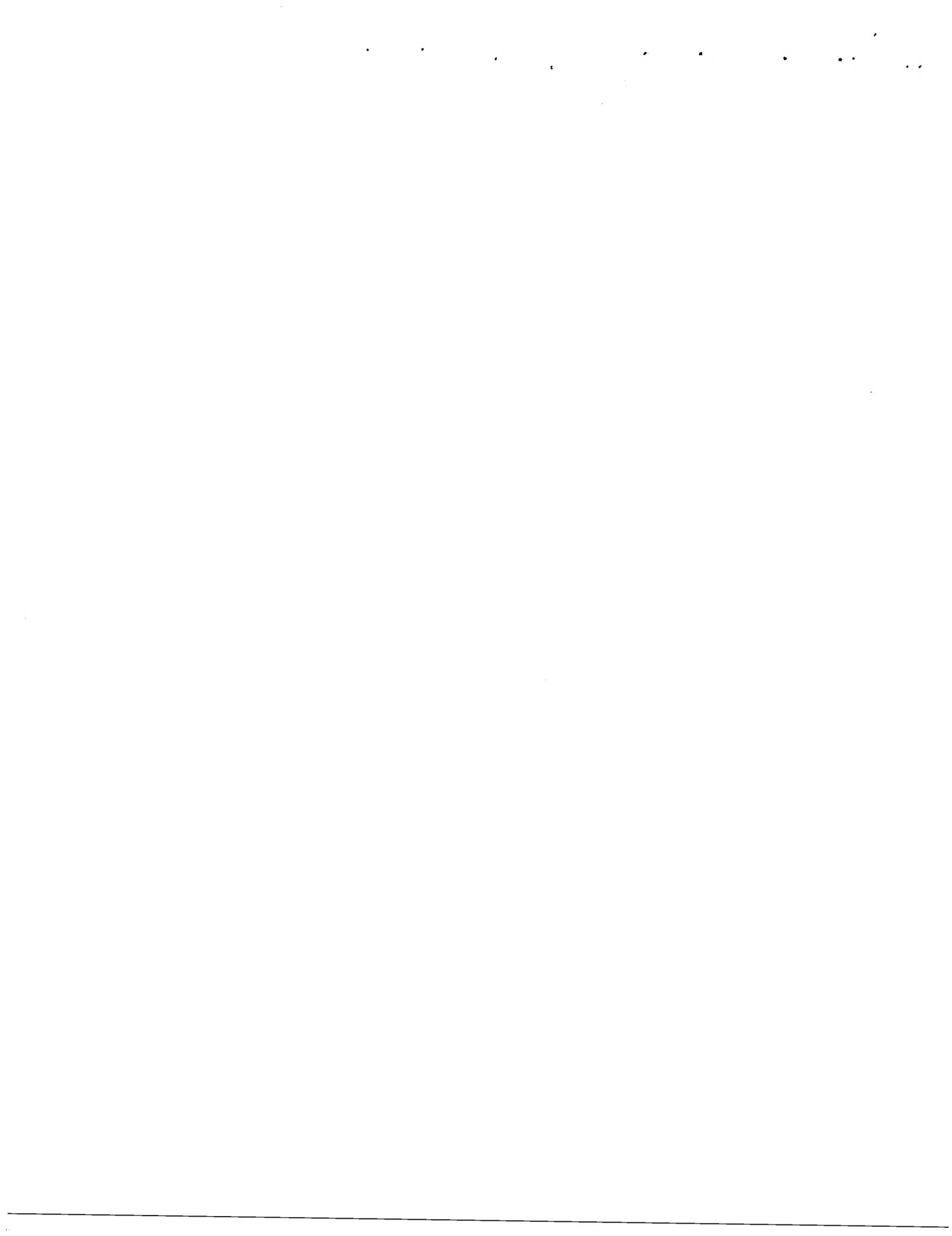
5 図4は、表3に基づいて、基準例、例(1)～(5), (9), (10)に関し、粒子含有量Lと膜厚保持率Rtとの関係をグラフ化したものである。表3、図4から明らかのように、層状ケイ酸塩粒子10を含有させると、それを含有しない基準例よりも高温強度を向上させることができる。

10 図5は、表3に基づいて、基準例、例(1)～(5), (9), (10)に関し、粒子含有量Lと含水率Wcとの関係をグラフ化したものである。表3、図5から明らかのように、層状ケイ酸塩粒子10を含有させると、それを含有しない基準例よりも含水率Wcを上昇させることができる。

15 図6は、表3に基づいて、基準例、粒子含有量しが $L = 6 \text{ wt\%}$ である例(4), (6)～(8), (11), (13), (14)に関し、層状ケイ酸塩粒子10のイオン交換容量Icと電解質膜2のイオン交換容量Icとの関係をグラフ化したものである。表3、図6から明らかのように、イオン交換処理された層状ケイ酸塩粒子10を用いた例(4), (6)～(8)は、酸処理無しの層状ケイ酸塩粒子10を用いた例(11), (13), (14)よりもイオン交換容量が上昇していることが判る。これによりイオン交換処理の有意性が明らかである。この酸処理による効果を得るために層状ケイ酸塩粒子10のイオン交換容量Icは $Ic \geq 0.5 \text{ meq/g}$ であることが必要である。

20 また表3において、例(4)と例(12)とを比べると、電解質膜2の特性を向上させる上で、層状ケイ酸塩粒子10の粒径dを $d \leq 2 \mu\text{m}$ に設定することの必要性が明らかである。

25 表3より、前記のような特性を有する電解質膜の例(1)～(9)を用いた燃料電池は、基準例および例(10)～(14)を用いたものよりも優れた発電性能を有することが明らかである。前記燃料電池運転条件において、特に、純水素および空気の相対湿度を50%に設定した、ということは乾燥状態で発電を行う、ということを意味し、このような条件下で前記のように優れた発電性能を得ることができるのは電解質膜2が高温下において、なお十分な保水性を有する、ということに起因する。



## 〔第Ⅱ例〕

## a. 電解質膜の製造

## &lt;例-1&gt;

5 粒径dが $d \leq 2 \mu\text{m}$ で、且つイオン交換容量Icが $I_c = 1.09 \text{ meq/g}$ のモンモリロナイト粒子10の集合体を、0.1N塩酸に浸漬してイオン交換処理を行った。この場合、モンモリロナイト粒子10の層間Naイオンがプロトンとイオン交換される。

芳香族炭化水素系高分子イオン交換成分として、表1の例1（PEEKスルホン化物）を用意し、これを表2のNMPに還流溶解した。この溶液における高分子イオン交換成分の含有量は10wt%である。

10 この高分子イオン交換成分含有溶液に、イオン交換処理後のモンモリロナイト粒子10を、その含有量しが、電解質膜2において $L = 6 \text{ wt\%}$ となるように添加して膜成形材料を調製した。この膜成形材料を用いて、厚さ $50 \mu\text{m}$ の電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（15）とする。

## &lt;例-2&gt;

15 イオン交換容量Icが $I_c = 1.07 \text{ meq/g}$ のモンモリロナイト粒子10を用いた、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例（15）と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（16）とする。

## &lt;例-3&gt;

20 イオン交換容量Icが $I_c = 0.91 \text{ meq/g}$ のモンモリロナイト粒子10を用いた、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例（15）と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（17）とする。

## &lt;例-4&gt;

25 イオン交換容量Icが $I_c = 0.71 \text{ meq/g}$ のサポナイト粒子10を用いた、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例（15）と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（18）とする。

## &lt;例-5&gt;

イオン交換容量Icが $I_c = 0.50 \text{ meq/g}$ のヘクトライト粒子10を用いた、ということ以外は、例-1と同様の方法で、例（15）と同一厚さの電解質膜2を成形した。この電解質膜2を例（19）とする。



## &lt;例-6&gt;

イオン交換容量  $I_c$  が  $I_c = 1.00 \text{ meq/g}$  のヘクトライト粒子 10 を用いた, ということ以外は, 例-1 と同様の方法で, 例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (20) とする。

## 5 &lt;例-7&gt;

イオン交換容量  $I_c$  が  $I_c = 0.54 \text{ meq/g}$  のスチーブンサイト粒子 10 を用いた, ということ以外は, 例-1 と同様の方法で, 例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (21) とする。

## &lt;例-8&gt;

10 イオン交換容量  $I_c$  が  $I_c = 1.25 \text{ meq/g}$  のバーミキュライト粒子 10 を用いた, ということ以外は, 例-1 と同様の方法で, 例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (22) とする。

## &lt;例-9&gt;

15 イオン交換容量  $I_c$  が  $I_c = 1.20 \text{ meq/g}$  のフッ素四ケイ素雲母粒子 10 を用いた, ということ以外は, 例-1 と同様の方法で, 例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (23) とする。

## &lt;例-10&gt;

20 イオン交換容量  $I_c$  が  $I_c = 0.60 \text{ meq/g}$  のフッ素四ケイ素雲母粒子 10 を用いた, ということ以外は, 例-1 と同様の方法で, 例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (24) とする。

## &lt;例-11&gt;

イオン交換容量  $I_c$  が  $I_c = 0.06 \text{ meq/g}$  のカオリナイト粒子 10 を用いた, ということ以外は, 例-1 と同様の方法で, 例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (25) とする。

## 25 &lt;例-12&gt;

イオン交換容量  $I_c$  が  $I_c = 0.20 \text{ meq/g}$  のハロイサイト粒子 10 を用いた, ということ以外は, 例-1 と同様の方法で, 例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (26) とする。

## &lt;例-13&gt;



イオン交換容量  $I_c$  が  $I_c = 0.05 \text{ meq/g}$  のクロライト粒子 10 を用いた、ということ以外は、例-1 と同様の方法で、例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (27) とする。

〈例-14〉

5 イオン交換容量  $I_c$  が  $I_c = 0.12 \text{ meq/g}$  のイライト粒子 10 を用いた、ということ以外は、例-1 と同様の方法で、例 (15) と同一厚さの電解質膜 2 を成形した。この電解質膜 2 を例 (28) とする。

b. 電解質膜-電極集成体の製造

電解質膜 2 の例 (15) ~ (28) を用い、第 I 例と同様の方法で 14 種の電解質膜-  
10 電極集成体を製造した。

c. 電解質膜のイオン交換容量  $I_c$ 、プロトン伝導度  $P_c$  および脱水温度上昇値  $\Delta T$  の測定、ならびに燃料電池の発電電位の測定

これらイオン交換容量、プロトン伝導度  $P_c$  および発電電位の測定を第 I 例と同様の方法で行った。

15 脱水温度上昇値  $\Delta T$  の測定に当っては次のような手段を採用した。先ず、試料の調製として、表 3 の電解質膜 2 の基準例および例 (15) ~ (28) に、50°C、12 時間の真空乾燥処理を施した。次いで、基準例および例 (15) の両試料を示差走査熱量装置 (DSC、セイコー電子社製) に設置し、昇温速度 5°C/min にて、脱水に伴う最大熱量発生時における、基準例の試料に関する温度  $T_1$  と、例 (15) の試料に関する温度  $T_2$  を 20 求め、その後、 $T_2 - T_1 = \Delta T$  を算出して、この  $\Delta T$  を例 (15) の脱水温度上昇値とした。同様の測定を例 (16) ~ (28) についても行った。

d. 測定結果

表 4 は、例 (15) ~ (28) に関する層状ケイ酸塩粒子 10 の諸元、電解質膜 2 の各種測定値および燃料電池の発電電位をまとめたものである。



〔表4〕

電解質膜	層状ケイ酸塩粒子				電解質膜			燃料電池の発電電位(V)
	層状ケイ酸 塩の種類	イオン交 換容量 $I_C$ (meq/g)	粒径d ( $\mu$ m)	イオン交 換の有 無 交換無 理無	粒子含 量 (wt%)	イオン交 換容量 $I_C$ (meq/g)	プロトン 伝導度 $P_C$ (S/cm)	
例(15) モントモリロナイト	1.09	≤2	有り	6	1.26	0.066	1.0	0.75
例(16)	1.07	≤2	有り	6	1.26	0.065	9	0.75
例(17)	0.91	≤2	有り	6	1.25	0.062	8	0.73
例(18) サポナイト	0.71	≤2	有り	6	1.25	0.061	5	0.71
例(19) ヘクトライト	0.50	≤2	有り	6	1.24	0.058	8	0.70
例(20)	1.00	≤2	有り	6	1.25	0.063	1.0	0.75
例(21) スチーブンソン サイト	0.54	≤2	有り	6	1.24	0.059	5	0.71
例(22) バーミキュラ イト	1.25	≤2	有り	6	1.27	0.062	8	0.73
例(23) フッ素雲母	1.20	≤2	有り	6	1.26	0.060	9	0.72
例(24)	0.60	≤2	有り	6	1.24	0.052	6	0.70
例(25) カオリナイト	0.06	≤2	有り	6	0.99	0.039	0	0.61
例(26) ハロイサイト	0.20	≤2	有り	6	1.01	0.042	0	0.61
例(27) クロライト	0.05	≤2	有り	6	0.99	0.039	1	0.60
例(28) イライト	0.12	≤2	有り	6	1.02	0.041	1	0.62



表4から明らかなように、例(15)～(24)は、脱水温度上昇値 $\Delta T$ が高く、したがって燃料電池の動作温度85℃において優れた保水性を発揮するもので、高いプロトン伝導度を有することと相俟って、燃料電池の発電性能向上に寄与していることが判る。

〔実施例II〕

5 図1に示した固体高分子型燃料電池1において、その電解質膜2の高分子イオン交換成分としては表1に挙げたものの外にスルホン化フェノキシベンゾフェノンーベンゾフェノン共重合体等の無フッ素系のスルホン酸基含有樹脂やスルホン化パーフルオロカーボンも使用可能である。

10 拡散層5、6は、電子を空気極3および燃料極4とセパレータ7、8との間で伝達する機能と共に、燃料ガス(水素)および酸化剤ガス(空気)を拡散して空気極3および燃料極4に供給する機能を有する。そのため拡散層5、6は導電性および多孔性の両方を具備する必要がある。具体的には拡散層5、6は、カーボンペーパ、カーボンクロス、カーボンフェルト等の支持層(集電体)に、カーボンブラックが分散したイオン伝導性バインダ(前記高分子イオン交換成分と同じでよい)のスラリを塗布することにより下地層を形成

15 したもののが好ましい。

また空気極3および燃料極4は、カーボンブラック粒子等の担体粒子にPt粒子等の触媒金属粒子を担持させてなる触媒粒子および層状ケイ酸塩粒子をイオン伝導性バインダ(高分子イオン交換成分)の有機溶剤溶液に均一に分散させることにより得られた電極用スラリを、拡散層5、6に塗布することにより得られる。

20 この実施例の特徴は、空気極3および燃料極4に保水効果を付与すべく、複数の層状ケイ酸塩粒子を添加したことである。層状ケイ酸塩粒子は層間に水を保持するので、高温、低湿度下においても空気極3および燃料極4に水分が存在し、発電性能を低下させない。さらに層状ケイ酸塩粒子はイオン伝導性を有するため、空気極3および燃料極4中のイオン交換容量が層状ケイ酸塩粒子を添加しない場合と比較して低下する事がない。このため、層状ケイ酸塩粒子を含有する空気極3および燃料極4を備えた固体高分子型燃料電池1は、低加湿運転が可能である。

層状ケイ酸塩粒子としては、実施例Iで例示したものが用いられる。層状ケイ酸塩粒子の平均粒径はほぼ2μm以下であるが、通常は凝集しており、その凝集径DはD≤100μmであることが好ましい。凝集径DがD>100μmでは発電性能が低下する。また層



状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量  $I_c$  は  $I_c \geq 0.5 \text{ meq/g}$  であることが好ましい。層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量  $I_c$  が  $I_c < 0.5 \text{ meq/g}$  では発電性能が低下する。層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量  $I_c$  の上限値は、実用上、 $I_c = 1.0 \text{ meq/g}$  である。空気極 3 および燃料極 4 における層状ケイ酸塩粒子の含有量  $L$  は  $L \leq 10 \text{ wt\%}$  であることが好ましい。層状ケイ酸塩粒子の含有量  $L$  が  $L > 10 \text{ wt\%}$  では発電性能が低下する。なお、層状ケイ酸塩粒子の含有量  $L$  は触媒粒子（触媒金属粒子 + 担体粒子）を基準とした  $\text{wt\%}$  で表わす。つまり、触媒粒子の重量を  $W_a$ 、層状ケイ酸塩粒子の重量を  $W_b$  とすると、 $L = (W_b/W_a) \times 100 (\%)$  となる。層状ケイ酸塩粒子の含有量  $L$  の下限値は  $L = 0.01 \text{ wt\%}$  でよい。

各セパレータ 7、8 は、少なくとも片面（通常は両面）にガス流路用の多数の溝 11、12 を形成された金属板であり、各セルを分離すると共に、セルを積層した時に固定部材として作用する。

電解質膜-電極集成体の製造に当っては次のような手段が採用される。

(1) カーボンブラック粒子に  $P_t$  粒子を担持させて、触媒粒子を形成する。イオン伝導性バインダ（前記高分子イオン交換成分と同じでよい）の有機溶剤溶液中に触媒粒子および層状ケイ酸塩粒子を均一に混合し、電極用スラリを調製する。有機溶剤としては、実施例 I の表 2 に挙げたものが使用される。なお、電極用スラリ中の触媒粒子/高分子イオン交換成分の重量比は  $1/2 \sim 3/1$  であることが好ましい。

(2) 重量比で  $1/3 \sim 5/1$  のカーボンブラック粒子とポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等の粒子とをエチレングリコール等の溶媒に均一に分散させてなるスラリをカーボンペーパ等の支持層（集電材）の片面に塗布し、乾燥させて下地層を形成し、支持層と下地層からなる拡散層 5、6 を作製する。下地層の膜厚は  $1.8 \sim 2.5 \text{ mg/cm}^2$  程度でよい。

(3) 拡散層 5、6 の下地層上に、前記 (1) で得た電極用スラリを  $P_t$  量が  $0.4 \sim 0.6 \text{ mg/cm}^2$  となるように塗布し、乾燥して空気極 3 および燃料極 4 を製作する。

(4) 電解質膜 2 の一面に空気極 3 を介して一方の拡散層 5 を当て、また他面に燃料極 4 を介して他方の拡散層 6 を当て、ホットプレスを行う。ホットプレス条件は、温度  $60 \sim 200^\circ\text{C}$ 、圧力  $1 \sim 10 \text{ MPa}$ 、 $1 \sim 3$  分間であることが好ましい。またホットプレスを 2 回に分けて行い、一次ホットプレスの条件を、温度  $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 、圧力  $1 \sim 10$



MPa, 1~3分間とし, 二次ホットプレスの条件を, 温度120~200℃, 圧力1~10MPa, 1~3分間としてもよい。

なお, 前記集成立体の製造に当り, 例えば, 一方の拡散層5上に空気極3を形成し, 次いで空気極3の表面に電解質膜2を形成し, さらに電解質膜2の表面に燃料極4を形成し, 5その後燃料極4の表面に他方の拡散層6を積層して前記と同様の条件でホットプレスを行うことが可能である。この場合, 電解質膜2の形成に用いられる高分子イオン交換成分の有機溶剤溶液において, その成分濃度は5~15wt%であり, またその溶液塗布時において空気極3に含まれる有機溶剤残存量は0.1~0.2mg/cm<sup>2</sup>であり, さらに前記溶液塗布後の乾燥は有機溶剤残存量が3~20wt%, 好ましくは5~15wt%になるまで行い, 10燃料極4を形成するための電極用スラリにおける固形分濃度は5~20wt%と比較的薄めに設定される。

以下, 具体例について説明する。

<例-1>

(1) カーボンブラック(ファーネスブラック)粒子にPt粒子をPt粒子/カーボンブラック粒子の重量比が1:1になるように担持させて触媒粒子とした。またポリエーテルエーテルケトン(アルドリッヂ社製)を発煙硫酸中に入れて, イオン交換容量が2.4meq/gになるまでスルホン化し, スルホン化ポリエーテルエーテルケトンを得た。スルホン化ポリエーテルエーテルケトンをN-メチルピロリドン(アルドリッヂ社製)に還流溶解し, 濃度12wt%のスルホン化ポリエーテルエーテルケトン溶液を得た。このスルホン化ポリエーテルエーテルケトン溶液に触媒粒子を混合し, 触媒粒子/スルホン化ポリエーテルエーテルケトンの重量比が1:2の触媒スラリを作製した。

層状ケイ酸塩粒子をN-メチルピロリドンに分散させ, 得られたスラリを触媒スラリに添加して電極用スラリを作製した。電極用スラリ中の層状ケイ酸塩粒子の含有量Lは, 触媒粒子に対して3wt%であった。

25 (2) 重量比で4:6のカーボンブラック粒子およびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粒子をエチレングリコールに均一に分散させてなるスラリをカーボンペーパの片面に塗布し, 乾燥させて下地層を形成し, カーボンペーパと下地層とからなる拡散層を作製した。

(3) 拡散層の下地層上に, 電極用スラリをPt量が0.5mg/cm<sup>2</sup>となるように塗布



し、60℃、10分間の乾燥および120℃の減圧乾燥を行って、空気極および燃料極を作製した。

(4) 前記スルホン化ポリエーテルエーテルケトンを用いて厚さ50μmの電解質膜を作製した。

5 (5) 電解質膜を空気極および燃料極で挟み、80℃、5MPa、2分間の条件で一次ホットプレスを行い、次いで160℃、4MPa、1分間の条件で二次ホットプレスを行って電解質膜-電極集成体を作製した。

(6) 前記集成体を用いて通常の方法によりセルスタックを組み立てた。空気極に空気を供給すると共に燃料極に純水素を供給して発電を行った。発電条件は、両電極ともガス圧100kPa、利用率50%、および露点80℃であった。セル圧力は大気圧とした。加湿はカソードガスによる間接加湿であった。この条件下で電流密度1A/cm<sup>2</sup>時のセル電位を測定した。結果を表5に示す。また層状ケイ酸塩粒子の含有量Lと発電性能(1A時のセル電圧)との関係を図7に示し、層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量Icと発電性能(1A時のセル電圧)との関係を図8に示し、層状ケイ酸塩粒子の凝集径Dと発電性能(1A時のセル電圧)との関係を図9に示した。

#### <例-2>

層状ケイ酸塩粒子の含有量Lを触媒粒子に対して5wt%に設定した、ということ以外は例-1と同じ方法で前記集成体を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表5および図7~9に示した。

#### 20 <例-3>

層状ケイ酸塩粒子の含有量Lを触媒粒子に対して8wt%に設定した、ということ以外は例-1と同じ方法で前記集成体を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表5および図7~9に示した。

#### <例-4>

25 層状ケイ酸塩粒子の含有量Lを触媒粒子に対して10wt%に設定した、ということ以外は例-1と同じ方法で前記集成体を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表5および図7~9に示した。

#### <例-5>

層状ケイ酸塩粒子の含有量Lを触媒粒子に対して5wt%に設定した、ということ以外



は例-1と同じ方法で前記集成本体を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表5および図7~9に示した。

＜例-6＞

5 イオン交換容量Icおよび凝集径Dを異にする層状ケイ酸塩粒子を使用した、ということ以外は例-2と同じ方法で前記集成本体を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表5および図7~9に示した。

＜例-7＞

Ptを担持した触媒粒子を用いなかった、ということ以外は例-2と同じ方法で前記集成本体を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表5および図7~9に示した。

10 ＜例-8＞

イオン交換容量Icおよび凝集径Dを異にする層状ケイ酸塩粒子を使用した、ということ以外は例-2と同じ方法で前記集成本体を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表5および図7~9に示した。

＜例-9＞

15 凝集径Dを異にする層状ケイ酸塩粒子の含有量Lを触媒粒子に対して13wt%と設定した、ということ以外は例-1と同じ方法で前記集成本体を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表5および図7~9に示した。

＜例-10＞

凝集径Dを異にする層状ケイ酸塩粒子を用いた、ということ以外は例-2と同じ方法で

20 前記集成本体を作製し、発電性能の評価を行った。結果を表5および図7~9に示す



【表5】

	Pt担持量 (wt%)	層状ケイ酸塩粒子			発電性能
		イオン交換容量 $I_c$ (meq/g)	含有量L (wt%)	凝集径D (μm)	
例-1	1.0	1.1	3	5.6	0.57
例-2	1.0	1.1	5	6.2	0.61
例-3	1.0	1.1	8	8.8	0.62
例-4	1.0	1.1	10	9.8	0.60
例-5	1.0	1.1	5	9.8	0.565
例-6	1.0	0.5	5	6.0	0.57
例-7	0	1.1	5	6.2	0.59
例-8	1.0	0.3	5	6.4	0.52
例-9	1.0	1.1	13	6.8	0.51
例-10	1.0	1.1	5	10.5	0.52

図7から明らかなように、層状ケイ酸塩粒子の含有量Lが多くなると、燃料極および空気極の保水機能が向上するのでセル電圧が増大する。しかしながら、層状ケイ酸塩粒子の含有量Lが多くなりすぎると、層状ケイ酸塩粒子はプロトンの移動を阻害するので、このプロトン移動阻害作用が保水効果を上回り、発電性能は低下傾向となる。したがって、層状ケイ酸塩粒子の含有量Lは、 $L \leq 10 \text{ wt\%}$ に設定される。

また図8から明らかなように、層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量  $I_c$  が大になると発電性能も向上する。したがって、層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量  $I_c$  は  $I_c \geq 0.5 \text{ meq/g}$  に設定される。

さらに図9から明らかなように、層状ケイ酸塩粒子の凝集径Dが大きくなると発電性能は低下する。したがって、層状ケイ酸塩粒子の凝集径Dは  $D \leq 100 \mu\text{m}$  に設定される。



## 請求の範囲

1. 電解質膜（2）と、その電解質膜（2）の両側にそれぞれ密着する空気極（3）および燃料極（4）とを有する固体高分子型燃料電池において、前記電解質膜（2）は高分子イオン交換成分よりなる膜主体（9）と、その膜主体（9）に分散し、且つ金属イオンをプロトンとイオン交換させる処理を施された複数の層状ケイ酸塩粒子（10）とを有し、またプロトン伝導度 $P_c$ が $P_c > 0.05 \text{ S/cm}$ であることを特徴とする固体高分子型燃料電池。  
5
2. 前記層状ケイ酸塩粒子（10）は粒径 $d$ が $0.001 \mu\text{m} \leq d \leq 2 \mu\text{m}$ であり、またイオン交換容量 $I_c$ が $0.5 \text{ meq/g} \leq I_c \leq 2.0 \text{ meq/g}$ であって、その粒子含有量 $L$ が $L \leq 10 \text{ wt\%}$ である、請求項1記載の固体高分子型燃料電池。  
10
3. 電解質膜（2）と、その電解質膜（2）の両側にそれぞれ密着する空気極（3）および燃料極（4）とを有する固体高分子型燃料電池において、前記空気極（3）および燃料極（4）は、複数の触媒粒子と、高分子イオン交換成分と、複数の層状ケイ酸塩粒子とを有することを特徴とする固体高分子型燃料電池。  
15
4. 前記層状ケイ酸塩粒子はスメクタイト族鉱物粒子および合成雲母粒子の少なくとも一方である、請求項3記載の固体高分子型燃料電池。
5. 前記スメクタイト族鉱物粒子は、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スチーブンサイトおよびバーミキュライトから選択される少なくとも1種であり、前記合成雲母粒子はフッ素四ケイ素雲母およびテニオライトの少なくとも一方である、請求項4記載の固体高分子型燃料電池。  
20
6. 前記層状ケイ酸塩粒子の含有量 $L$ が $L \leq 10 \text{ wt\%}$ である、請求項3、4または5記載の固体高分子型燃料電池。
7. 前記層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量 $I_c$ が $I_c \geq 0.5 \text{ meq/g}$ である、請求項3、4、5または6記載の固体高分子型燃料電池。  
25
8. 前記層状ケイ酸塩粒子の凝集径 $D$ が $D \leq 100 \mu\text{m}$ である、請求項3、4、5、6または7記載の固体高分子型燃料電池。

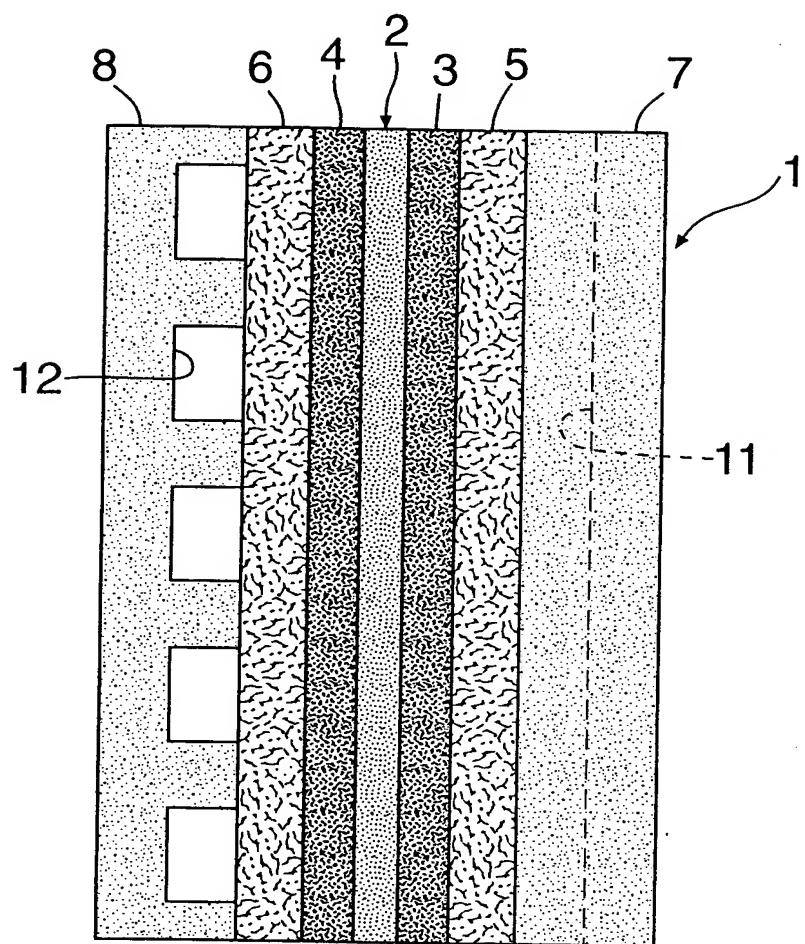


## 要 約 書

固体高分子型燃料電池（1）は電解質膜（2）と、その電解質膜（2）の両側にそれぞれ密着する空気極（3）および燃料極（4）とを有する。電解質膜（2）は、高分子イオン交換成分よりなる膜主体（9）と、その膜主体（9）に分散し、且つ金属イオンをプロトンとイオン交換させる処理を施された複数の層状ケイ酸塩粒子（10）とを有し、またプロトン伝導度  $P_c$  が  $P_c > 0.05 \text{ S/cm}$  である。これにより、優れた高温強度を有し、また発電性能を向上し得る電解質膜（2）を備えた固体高分子型燃料電池を提供することができる。



1



2

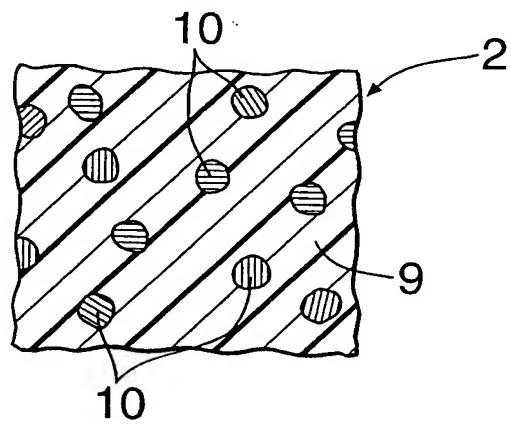




図3

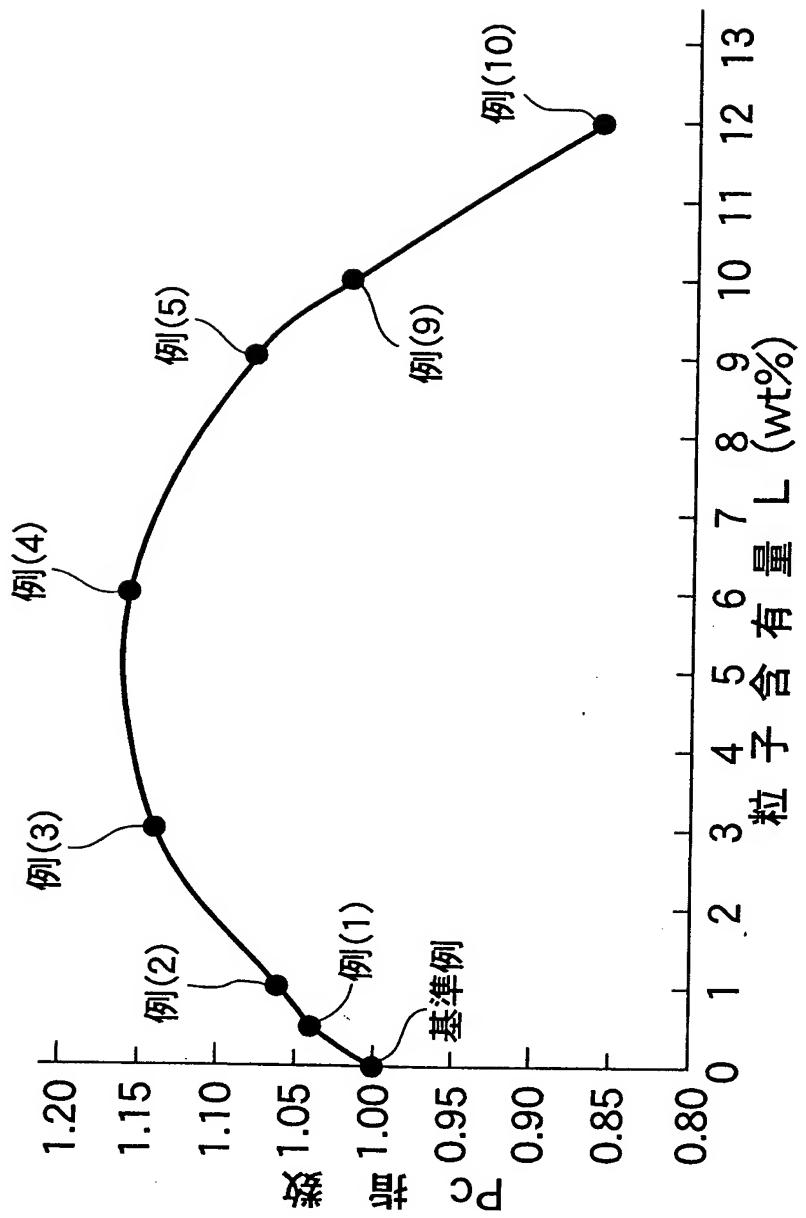




図4

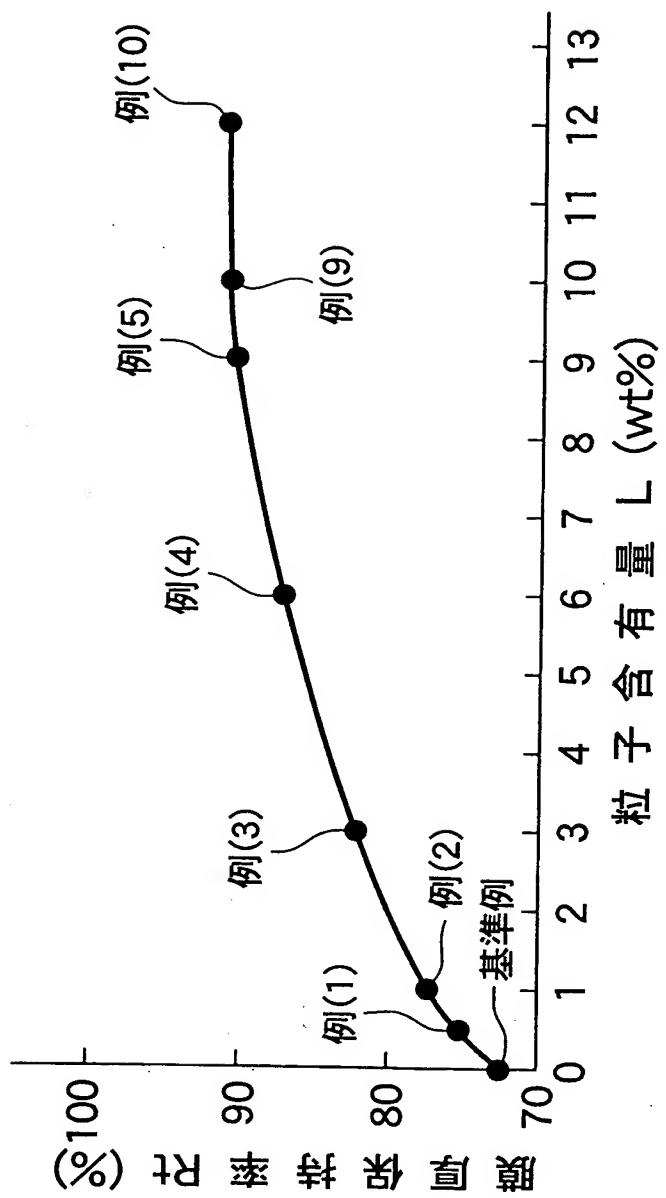




図5

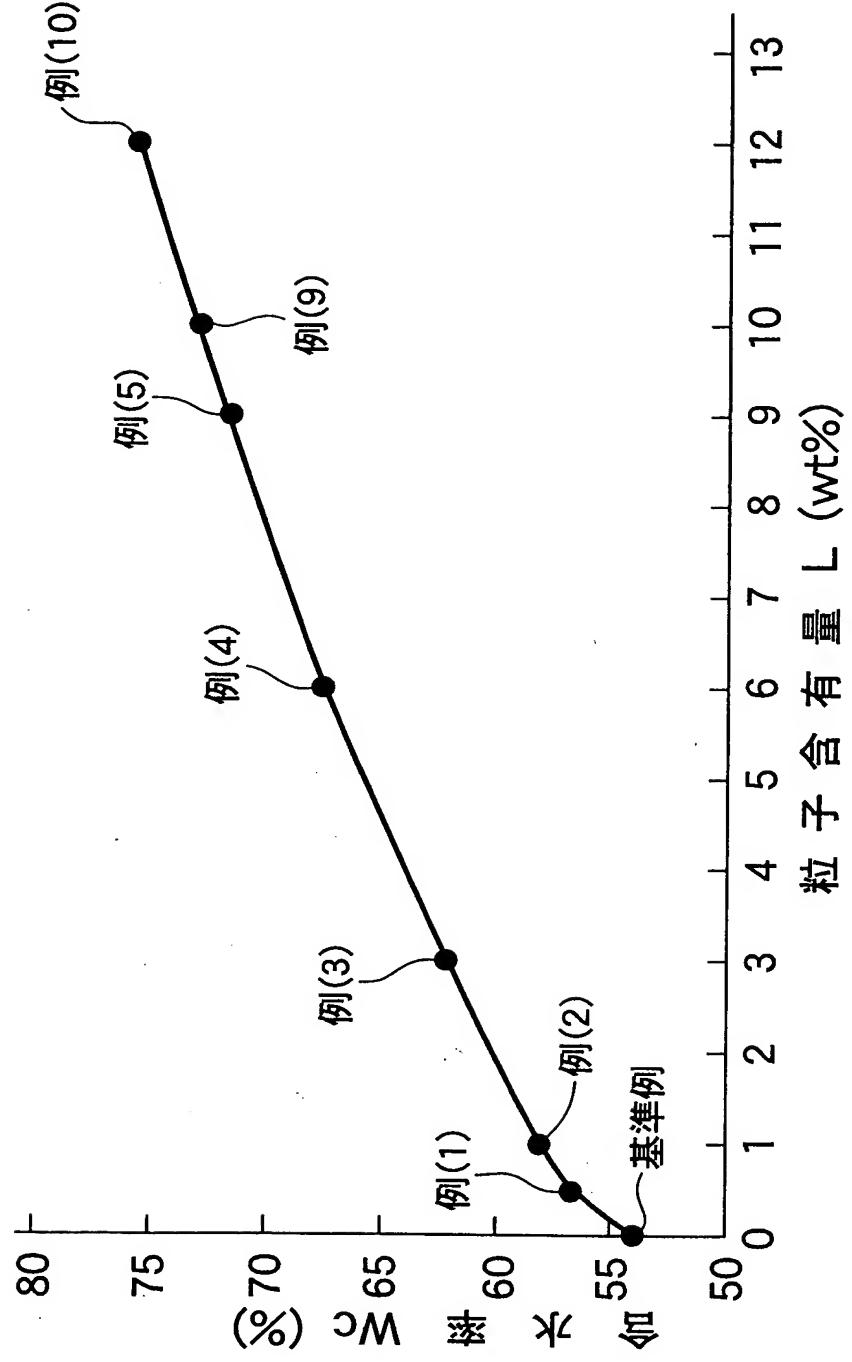




図6

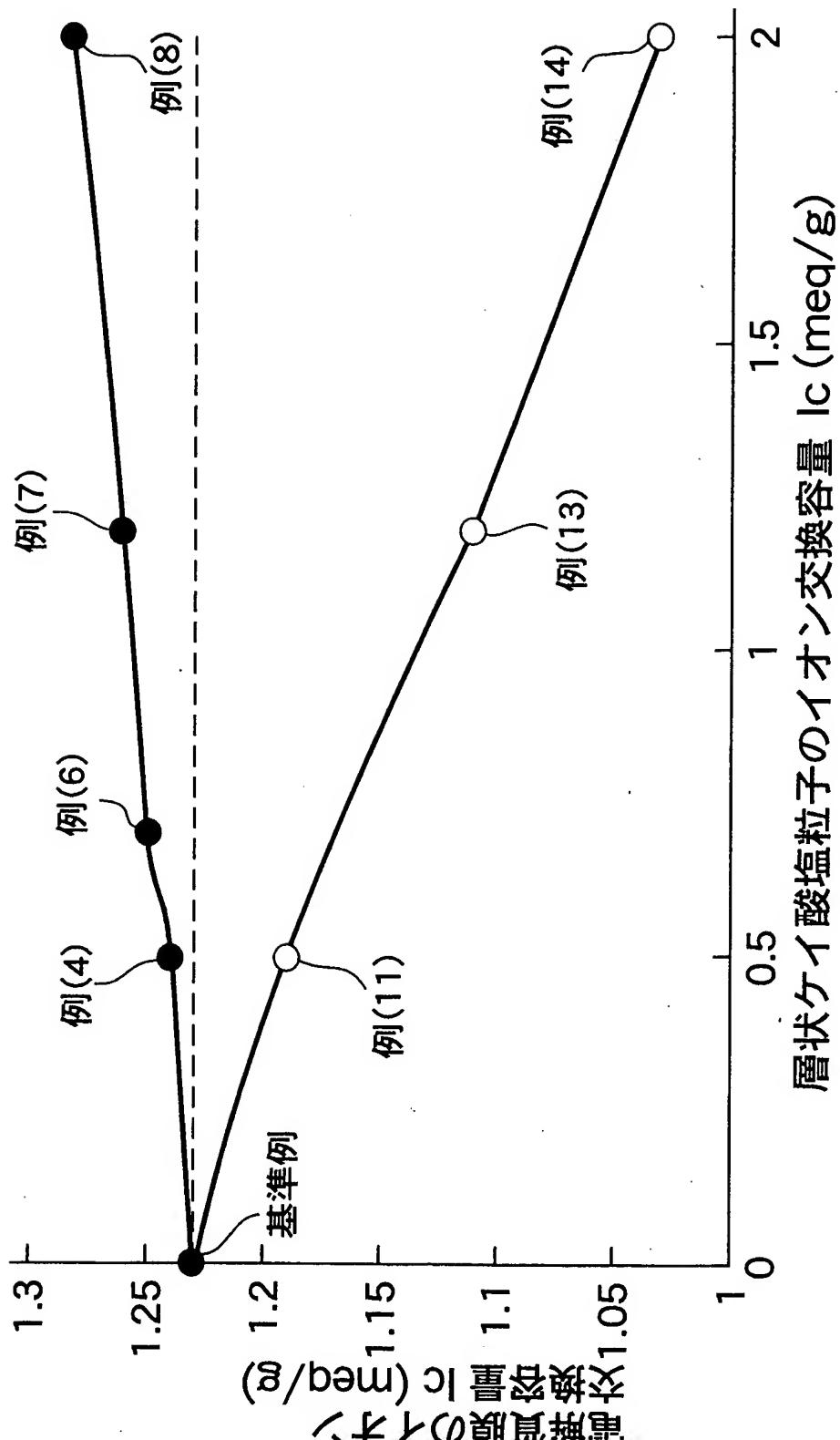




図7

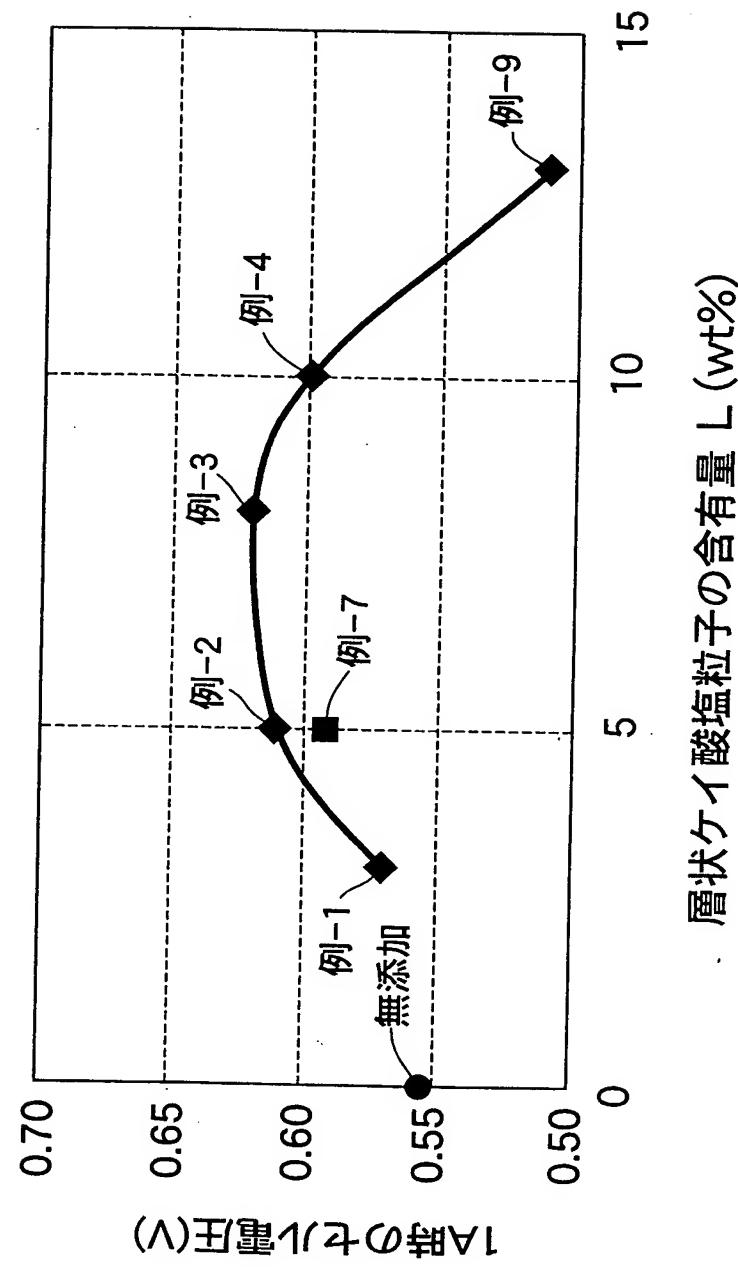
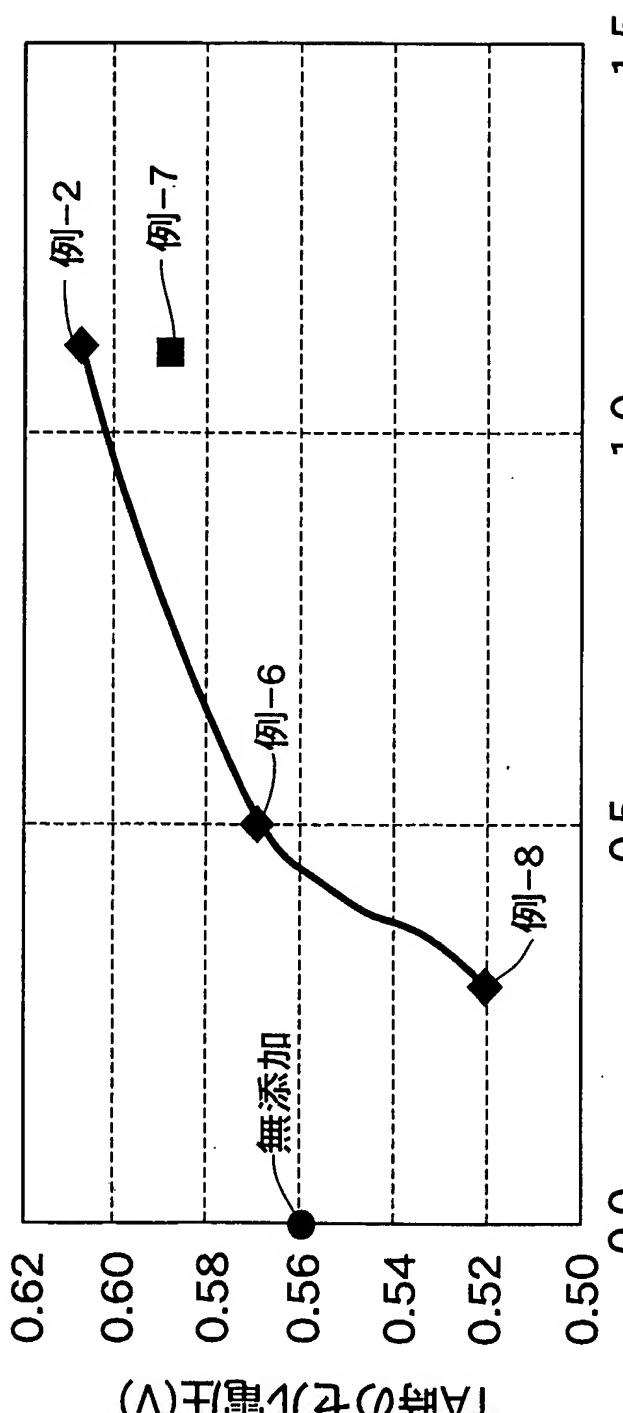




図8



層状ケイ酸塩粒子のイオン交換容量  $I_c$  (meq/g)



図9

